

TRABAJO FINAL DE GRADO

Grado en ingeniería de la energía

SIMULACIÓN NUMÉRICO-COMPUTACIONAL DE UN REFORMADOR DE HIDRÓGENO



Memoria y Anexos

Autor:	Alejandro Cifuentes López
Director:	Ricardo Torres Cámara
Co-Director:	Sergi Rosell Bochaca
Convocatoria:	junio 2017

Resum

Un dels principals problemes que existeixen a dia d'avui es la dependència dels combustibles fòssils, per aquesta raó constantment es busquen noves fonts d'energia renovable. L'hidrogen és un gran candidat per ser una d'aquestes, tot i que el seu gran inconvenient és el seu transport.

Aquest treball és la continuació del TFG de Sergi Rosell Bochaca "*Modelling and simulation of a microreactor for ethanol steam reforming*" UPC 2014. A on es realitza una simulació computacional tridimensional d'un microreactor pel reformat de vapor d'etanol (ESR).

Concretament s'ha estudiat un catalitzador de Rh-Pd/CeO₂. En el model s'inclou la descomposició del etanol en metà, monòxid de carboni i hidrogen, la reacció de gas d'aigua (WGS) i dues reaccions de reformat de metà amb presència d'aigua (MSR) donant lloc a monòxid de carboni i diòxid de carboni.

El modelat s'ha calibrat amb els resultats experimentals de E. López, J. Llorca, N. J. Divins, A. Anzola, S. Schbib, D. Borio, "*Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Generation over Structured Analysis*". International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013): 4418-4428.

Resumen

Uno de los principales problemas que existen a día de hoy es la dependencia de los combustibles fósiles, es por eso que constantemente se buscan nuevas fuentes de energía renovables. El hidrógeno es un gran candidato para ser una de ellas, aunque su gran inconveniente es su transporte.

Este trabajo es la continuación del TFG de Sergi Rosell Bochaca “*Modelling and simulation of a microreactor for ethanol steam reforming*” UPC 2014. En el cual se realiza una simulación computacional tridimensional de un microreactor para el reformado de vapor de etanol (ESR).

Concretamente se ha estudiado un catalizador de Rh-Pd/CeO₂. En el modelo se incluye la descomposición del etanol en metano, monóxido de carbono e hidrogeno, la reacción de gas de agua (WGS) y dos reacciones de reformado de metano con presencia de agua (MSR) dando lugar a monóxido de carbono y dióxido de carbono.

El modelado se ha calibrado con los resultados experimentales de E. López, J. Llorca, N. J. Divins, A. Anzola, S. Schbib, D. Borio, “*Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Generation over Structured Analysis*”. International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013): 4418-4428.

Abstract

One of the main problems that exists nowadays is the dependency of fossil fuels. That is why new renewable energy resources are researched constantly. Hydrogen is a good candidate to be one of them, although its major inconvenience is its transport.

This project is the continuation of Sergi Rosell Bochaca's TFG project "*Modelling and simulation of a microreactor for ethanol steam reforming*" UPC 2014. In which a tridimensional computation simulation is realized of a microreactor for ethanol steam reforming (ESR).

The model has been calibrated with the experimental results provided by E. López, J. Llorca, N. J. Divins, A. Anzola, S. Schbib, D. Borio, in "*Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Generation over Structured Analysis*". International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013): 4418-4428.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todo el mundo que ha hecho posible la realización de este proyecto.

Primeramente, quiero expresar mi gratitud hacia Dr. Ricardo Torres quién me alentó a la realización de este trabajo y también me ayudó a superar todos los problemas que hubieron.

También, quiero agradecer a mi cotutor Sergi Bochaca por toda la ayuda prestada y consejos a la hora de realizar el modelado 3D. Nunca olvidaré las largas conversaciones que teníamos a altas horas de la madrugada.

Agradezco a Dr. Jordi Llorca por toda la ayuda prestada durante el trabajo, tanto por la parte de explicar detalladamente cómo se realizó el experimento y estrategias de simulación.

A mi familia y amigos, sin toda su ayuda y apoyo a lo largo de estos meses este trabajo no hubiera sido posible.

Finalmente, quiero hacer una mención al cantante Evan Sewell Wallace, conocido como e-dubble, que por desgracia falleció en febrero. No podría haber hecho un trabajo de esta magnitud sin la motivación que transmiten todas tus canciones. Descansa en paz.

Índice

RESUM	I
RESUMEN	III
ABSTRACT	V
AGRADECIMIENTOS	VII
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. Objetivos del trabajo.....	12
1.2. Alcance del trabajo	12
2. CONTEXTUALIZACIÓN	13
2.1. Dependencia energética de los combustibles fósiles	13
2.2. Hidrógeno.....	14
2.2.1. Aplicaciones del hidrógeno	14
2.2.2. Producción de hidrógeno	16
2.3. Reformado de etanol con vapor.....	18
2.3.1. Producción de etanol	18
2.3.2. Proceso de reformado.....	19
2.3.3. Catalizadores	22
3. DESCRIPCIÓN DEL MODELO	23
3.1. Aspectos generales	23
3.2. Modelización	24
3.2.1. Estrategia de simulación.....	24
3.2.2. Parámetros utilizados.....	24
3.2.3. Geometría del modelo	25
3.2.4. Cinética de las reacciones.....	26
3.2.5. Transporte de especies concentradas	28
3.2.6. Transferencia de calor	31
3.2.7. CFD	33
4. SIMULACIÓN Y RESULTADOS	37
4.1. Simulación	37
4.1.1. Sensibilidad del mallado.....	37
4.1.2. Comprobación del flujo de las especies por los canales.....	38
4.1.3. Comprobación de las reacciones químicas	39

4.2. Resultados.....	43
4.2.1. Velocidad del fluido	44
4.2.2. Temperatura	48
4.2.3. Concentración de las especies.....	51
4.2.4. Comparación con los resultados experimentales	54
4.2.5. Optimización	59
4.2.6. Propuesta de mejora térmica del sistema.....	60
4.2.7. Creación de App	65
5. ANÁLISIS DEL IMPACTO AMBIENTAL	67
CONCLUSIONES	71
PRESUPUESTO	73
BIBLIOGRAFÍA	75
ANEXO A	77
A1. Modelado Geometría	77
A2. Modelado App	79
A3. Cálculo número de Reynolds.....	82
A4. Resultados.....	84
A4.1 Resultados CFD	84
A4.2 Resultados Temperatura	95
A4.3 Resultados Concentraciones	105
A5. Desviación entre resultados experimentales y simulados	110
A6. Calidad del mallado	112

1. Introducció

La demanda energéica mundial está en pleno crecimiento día tras día y gran parte es generada por fuentes no renovables, las cuales contribuyen a las emisiones de efecto invernadero y contaminación atmosférica.

En este proyecto se presenta una fuente de energía de alternativa que podría ayudar a disminuir el uso de combustibles fósiles.

El hidrógeno podría ser utilizado como fuente de impulsión para todo tipo de vehículos, las lanzaderas espaciales ya lo utilizan, como fuente de energía eléctrica gracias a las pilas de combustible y también como almacenamiento de energía. Se podría utilizar energía en exceso de fuentes renovables para producir hidrógeno y más tarde consumirlo.

Además, el hidrógeno no genera residuos ni contaminantes una vez consumido, ya que al reaccionar con oxígeno su producto es agua.

El mayor inconveniente del hidrógeno es su alta difusividad que hace que sea muy costoso su transporte, es por ello que se necesita producir hidrógeno en el lugar de uso.

Una de las formas de producción de hidrógeno a gran escala, aparte del electrólisis del agua, es el reformado de etanol con vapor (ESR). A partir de etanol y vapor de agua ocurren una serie de reacciones químicas gracias a un catalizador que dan por productos hidrógeno y otros compuestos en menor proporción.

El objetivo principal de este proyecto es continuar con el proyecto desarrollado por Sergi Rosell Bochaca TFG *“Modelling and simulation of a microreactor for ethanol steam reforming”* Universidad Politècnica Catalunya, 2014.

Realizar una simulación tridimensional de un reformador de vapor y que refleje de manera precisa los resultados experimentales obtenidos por los estudios de J. Llorca y E. López del *Institut de tècniques energètiques*.

1.1. Objetivos del trabajo

Los objetivos principales del trabajo son:

1. Modelizar un reformador de hidrógeno mediante el software COMSOL Multiphysics®.
2. Calibrar el modelo con los resultados experimentales obtenidos.
3. Obtener unos resultados representativos.
4. Analizar los resultados obtenidos.

1.2. Alcance del trabajo

El alcance del trabajo es:

- Encontrar los parámetros para maximizar el rendimiento entre etanol descompuesto e hidrógeno producido.
- Encontrar un sistema más eficiente para aportar calor en el reformador.
- Realización de una interfaz sencilla para que cualquier persona pueda realizar una simulación mediante página web.

2. Contextualización

2.1. Dependencia energética de los combustibles fósiles

Debido al crecimiento económico, aumento de población y desarrollo tecnológico, la demanda de energía crece año tras año con la problemática que gran parte de la demanda se cubre con combustibles fósiles.

En la siguiente figura se visualiza el consumo energético global dividido en las diferentes fuentes de energía primarias.

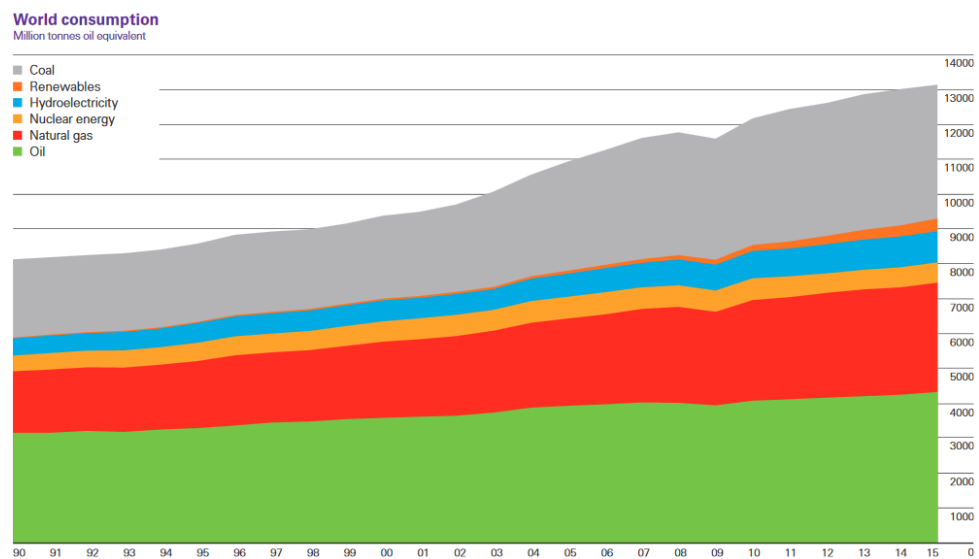


Figura 2.1. Evolución del consumo energético mundial desde 1990 hasta 2015. (Fuente: [5])

Tal y como se observa en Fig. 2.1 gran parte de la energía eléctrica se genera a partir de fuentes no renovables como el carbón, gas natural y petróleo.

En los últimos años ha aumentado la producción de electricidad a partir de fuentes renovables, no obstante, ese aumento es efímero en comparación al aumento de las fuentes no renovables.

Por tanto, es necesaria la sustitución de las fuentes no renovables para poder reducir la contribución de los gases de efecto invernadero y contaminación atmosférica.

Es por ello que se necesita con urgencia encontrar un sistema alternativo ya que este modelo energético no es duradero. En los siguientes subapartados se describirá el hidrógeno como una futura alternativa al modelo energético actual.

2.2. Hidrógeno

El hidrógeno se trata del elemento más ligero y abundante del universo, es altamente volátil y también a su vez es el que tiene mayor difusividad. El gran inconveniente para el uso del hidrógeno como fuente de energía es su obtención, ya que por desgracia el hidrógeno no se encuentra en la naturaleza en su forma primaria, H_2 , sino que se encuentra en diferentes compuestos como hidrocarburos o agua.

Para la producción del hidrógeno se necesita un aporte energético para romper los compuestos que forma y en su consumición se genera agua. Por lo que nunca se destruye, sólo cambia de estado.

El único inconveniente es que siempre se necesita un mayor aporte energético para la producción de hidrógeno que el que da en su consumición. No obstante, si se utilizan fuentes de energía renovables se puede solventar.

Gracias a esto nace el concepto de “Economía del hidrógeno”. Esto significa que el hidrógeno se puede utilizar como un sistema de almacenamiento y transporte de energía a partir de fuentes renovables.

Por ejemplo, la energía eléctrica producida en exceso, por fuentes renovables, puede ser utilizada para producir hidrógeno y almacenarlo. De esta manera se consigue almacenar energía de una manera mucho más eficiente y menos costosa que un sistema de almacenamiento de baterías eléctricas.

En Fig. 2.2 se muestra un esquema de la definición de economía del hidrógeno.

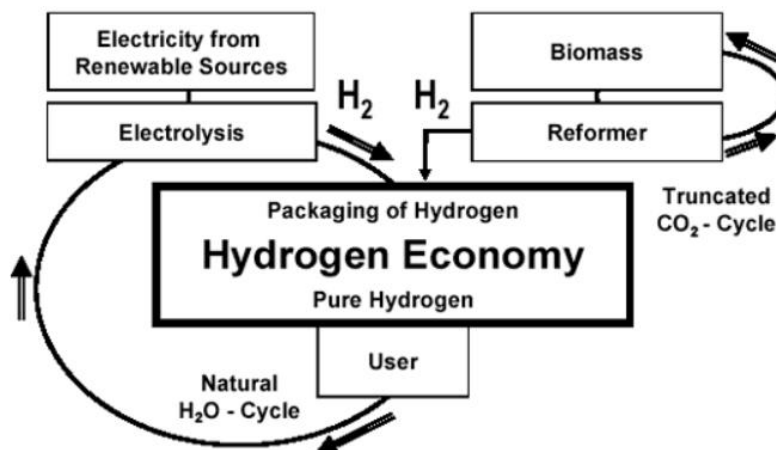


Figura 2.2. Esquema de la economía del hidrógeno. (Fuente: [6])

2.2.1. Aplicaciones del hidrógeno

Existen diferentes ámbitos de aplicación del hidrógeno. Seguidamente se van a discutir los principales:

- Aplicaciones industriales:

Hay diferentes tipos de aplicaciones industriales, se destacan las más importantes:

- Industria química:

El hidrógeno se utiliza principalmente para procesos de hidrogenación o como agente reductor en reacciones redox. Los principales procesos son:

- Procesos de refinería: Los procesos de hidrogenación en la refinería tienen como objetivo principal obtener fracciones ligeras de crudo a partir de pesadas, aumentando así su contenido en hidrógeno y disminuyendo su peso molecular. También se eliminan elementos indeseables como azufre, nitrógeno y metales.
- Tratamiento de carbón: Es posible obtener diferentes líquidos y/o gases a partir del tratamiento del carbón en presencia de hidrógeno bajo diferentes condiciones de presión y temperatura.
- Explotación de gases sintéticos: Como por ejemplo síntesis del metanol y metano.
- Síntesis orgánica: Se utiliza el hidrógeno en procesos de hidrogenación y reducción para la obtención de productos químicos.
- Síntesis inorgánica: Se utiliza para producir HCl , H_2O_2 , ...

- Industria metalúrgica:

Se utiliza para conseguir atmósferas anti-oxidantes, las cuales son necesarias para ciertos procesos o tratamientos térmicos. También, se utiliza como agente reductor para la producción de metal, cobre, níquel, uranio, etc. Además, el hidrógeno se utiliza en diferentes proporciones para procesos de corte y soldadura, tratamientos superficiales y tratamientos en atmósferas especiales.

- Industria electrónica:

Se utiliza para la fabricación de ciertos componentes electrónicos, como por ejemplo para la producción de semiconductores.

- Otras:

En la industria del vidrio se utiliza hidrógeno para dar acabado superficial a cristales. En la industria agroalimentaria se utiliza para la modificación de propiedades físico-químicas como el punto de fusión, estabilidad química y modificación del color y olor. También, se utiliza hidrógeno como combustible para naves aeroespaciales, ...

- Aplicaciones energéticas

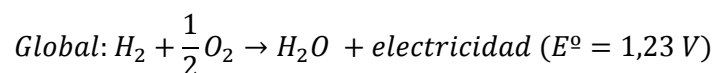
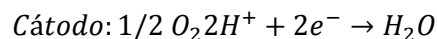
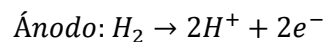
El hidrógeno cada vez está siendo más relevante como futuro combustible no contaminante.

Se puede quemar directamente para generar electricidad en turbinas de gas o puede ser utilizado como combustible para motores de combustión interna, aunque donde mayor desarrollo está teniendo en los últimos años es para pilas de combustible.

Las principales ventajas que presenta este elemento son: elevada eficiencia energética y totalmente respetuoso con el medioambiente ya que el único residuo que genera su consumo es agua.

En cuanto a la utilización de hidrógeno como combustible hay tres aplicaciones principales:

- Combustión directa: La combustión del hidrógeno con oxígeno puro forma vapor de agua puro, obteniéndose una temperatura de los gases resultantes superior a 3.000 °C. La temperatura puede ajustarse mediante inyección de agua o bien empleando catalizadores. Los gases de combustión se hacen circular por una turbina de gas o un ciclo combinado para obtener electricidad.
- Combustible en motores: El hidrógeno siempre ha sido utilizado en el ámbito de la industria aeroespacial. Sin embargo, las investigaciones actuales se están centrando en los motores de combustión externa y los de combustión interna para desarrollar vehículos de transporte terrestre, aéreo y marítimo.
- Pilas de combustible: Son sistemas electroquímicos en los que directamente se produce electricidad a partir de una reacción química. Una pila de combustible consiste en un ánodo en el que se inyecta el combustible (generalmente hidrógeno) y un cátodo en el que se inyecta un oxidante (generalmente oxígeno o aire). Los dos electrodos están separados por un electrolito conductor de iones. Los reactivos se transforman de acuerdo con las siguientes semirreacciones:



De esta forma se genera una corriente eléctrica que, a diferencia de una pila convencional no se agota ni tiene la necesidad de ser recargada ya que las reacciones tendrán lugar siempre y cuando haya un suministro de reactivos.

2.2.2. Producción de hidrógeno

Existen diversos procesos de producción de hidrógeno, así como diferentes materias primas. Debido a que el hidrógeno se encuentra en la naturaleza formando diversos compuestos, se requiere un gran abanico de tecnologías para extraerlo.

En Fig. 2.3 se muestra un esquema de los diferentes mecanismos de obtención de hidrógeno.

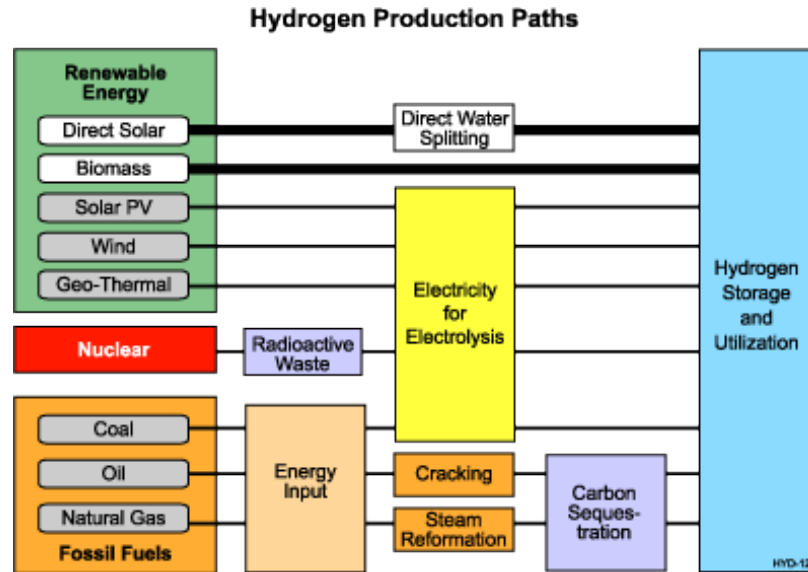


Figura 2.3. Esquema diferentes mecanismos de producción de hidrógeno. (Fuente: [7])

Los diferentes procesos de producción de hidrógeno son:

- Electrólisis del agua:

Este proceso consiste en romper la molécula de agua a partir de una corriente eléctrica. La molécula se separa en hidrógeno y oxígeno. Este proceso es totalmente limpio de residuos nocivos. En la siguiente figura se muestra esquemáticamente el proceso del electrólisis del agua.

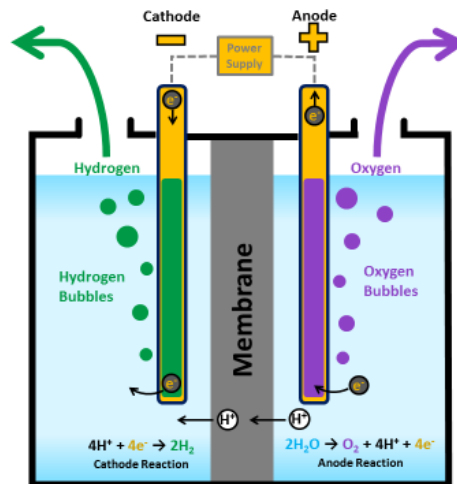
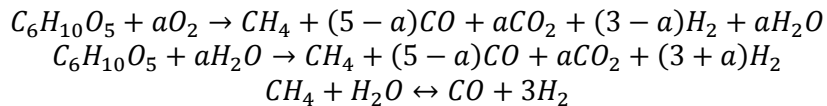


Figura 2.4. Esquema del electrólisis del agua. (Fuente: [8])

- Gasificación:

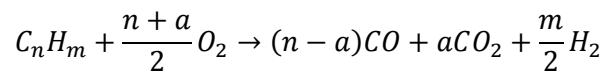
Es la combustión incompleta del proceso de obtención de gas de síntesis a partir de combustibles sólidos o líquidos. Se trata de una reacción altamente endotérmica. La más común para obtener hidrógeno es la gasificación de la biomasa en presencia de oxígeno.

Por ejemplo, en el caso de la celulosa la gasificación tiene diferentes etapas de despolimerización y reacciones de formación de combustibles y conversión de metano:



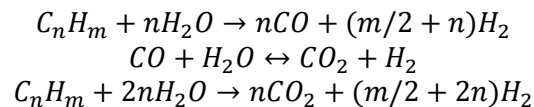
▪ Oxidación parcial:

Se trata de una reacción exotérmica en la que el combustible reacciona con una cantidad inferior de oxígeno requerido para producir la combustión completa, obteniendo hidrógeno. A continuación, se muestra la reacción global:



▪ Reformado de vapor:

Se trata de una reacción endotérmica en la que el combustible reacciona con vapor de agua formando dióxido de carbono e hidrógeno. Las reacciones globales que tienen lugar son:



Este proceso es muy parecido a la oxidación parcial, pero tiene las ventajas de que requiere de un menor coste de inversión y tiene una mayor conversión.

El combustible más utilizado son los alcoholes ya que se descomponen fácilmente en presencia de agua por reformado con vapor.

2.3. Reformado de etanol con vapor

El reformado de etanol con vapor de agua consiste en obtener hidrógeno a partir de etanol y vapor de agua. Para ello se utilizan diversos catalizadores, los cuales hacen que se den lugar a una larga serie de reacciones químicas. Para que se den lugar estas reacciones es necesario un gran aporte térmico ya que la gran mayoría de ellas son endotérmicas.

Las principales reacciones que ocurren son deshidratación o deshidrogenación. No obstante, el sistema de reacción es complejo ya que puede haber muchas reacciones intermedias que no son fáciles de detectar.

Algunas de estas reacciones intermedias producen carbono, el cual se deposita en las paredes catalíticas del catalizador. Esto hace que la superficie activa del catalizador sea menor por lo que se reduce su eficiencia, a este suceso es conocido como envenenamiento del catalizador.

2.3.1. Producción de etanol

Actualmente, la mayor proporción de etanol producido viene de la hidratación de etileno, el cual se produce por craqueo térmico de naftas. No obstante, para evitar el uso de derivados fósiles y el gran

aumento de la demanda de etanol como combustible hay diferentes maneras de producir etanol mediante recursos renovables.

Generalmente se utiliza la fermentación de carbohidratos de biomasa, comúnmente se utilizan azúcares, almidón o celulosa, los cuales proceden de caña de azúcar, cereales, residuos agrícolas, forestales o basura orgánica urbana.

Gracias a este sistema el ciclo de CO₂ se completa puesto que se genera el mismo dióxido de carbono que las plantas consumen. De manera que no se contribuye al aumento de emisiones de gases de efecto invernadero.

En Fig. 2.5 se muestra la producción global de etanol por país o región y año desde 2013 hasta 2016. Se puede observar que los principales países de producción mundial son Estados Unidos y Brasil, muy por debajo de estos dos aparecen los demás países productores y el resto del mundo.

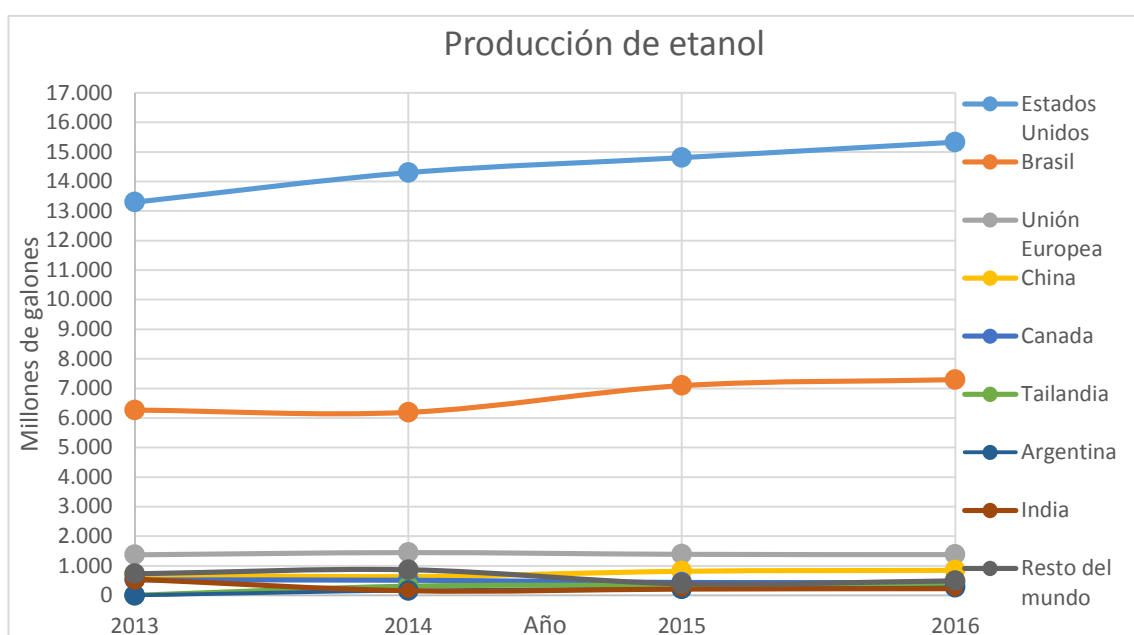
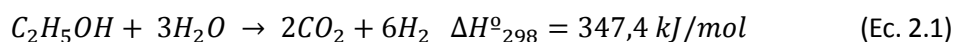


Figura 2.5. Gráfico producción etanol por país o región desde 2013 hasta 2016. (Fuente: [9])

2.3.2. Proceso de reformado

El proceso global de reformado de etanol se puede expresar con la siguiente reacción:



Por la reacción anterior se puede deducir que por cada mol de etanol se pueden llegar a obtener 6 moles de hidrógeno.

El proceso de reformado se puede dividir en tres etapas principales:

- Reacción de reformado: Esta es la primera etapa, el etanol se rompe térmicamente dando lugar a especies carbonosas de menor número de carbono, las cuales puede reaccionar con el vapor y acabar produciendo hidrógeno y otra serie de componentes como CH_4 , CO , CO_2 , CH_3CHO , C_2H_4 o CH_3COCH_3 .
- Reacción del gas de agua (Water Shift Gas): En esta etapa se elimina el CO , principal causante del envenenamiento del catalizador, y ayuda a producir más hidrógeno con el inconveniente de que también se produce dióxido de carbono, CO_2 . Se trata de una reacción reversible que puede producirse tanto a baja temperatura ($200\text{ }^\circ\text{C}$) o a alta ($400\text{ }^\circ\text{C}$).
- Purificación: En esta última etapa se eliminan los demás compuestos para obtener un hidrógeno más puro. Hay diferentes métodos como por ejemplo metanación, adsorción por cambio de presión (PSA), destilación criogénica o reactores de membrana.

Las tres etapas pueden producirse en un mismo reformador dependiendo del tipo de catalizador que se haya utilizado.

Para cada tipo de catalizador ocurren una serie de reacciones diferentes como las que se muestran a continuación:

- Deshidratación de etanol a etileno con posterior reformado con vapor
 - Deshidratación:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (\Delta H^\circ = 45 \text{ kJ/mol})$$
 - Reformado:

$$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2 \quad (\Delta H^\circ = 210 \text{ kJ/mol})$$
 - Polimerización:

$$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{coque}$$
- Descomposición de etanol a metano y posterior reformado con vapor:
 - Descomposición:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2 \quad (\Delta H^\circ = 49 \text{ kJ/mol})$$
 - Reformado:

$$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \quad (\Delta H^\circ = 165 \text{ kJ/mol})$$
- Deshidrogenación de etanol a acetaldehído, y posterior descarboxilación y/o reformado con vapor:
 - Deshidrogenación:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 \quad (\Delta H^\circ = 68 \text{ kJ/mol})$$
 - Descarboxilación:

$$\text{CH}_3\text{CHO} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} \quad (\Delta H^\circ = -19 \text{ kJ/mol})$$

- Reformado:
$$CH_3CHO + H_2O \rightarrow 3H_2 + 2CO \quad (\Delta H^\circ = 187 \text{ kJ/mol})$$
- Descomposición del etanol a acetona y posterior reformado:
 - Descomposición:
$$2C_2H_5OH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO + 3H_2 \quad (\Delta H^\circ = 74 \text{ kJ/mol})$$
 - Reformado:
$$CH_3COCH_3 + 2H_2O \rightarrow 5H_2 + 3CO \quad (\Delta H^\circ = 182 \text{ kJ/mol})$$
- Reformado de etanol a gas de síntesis:
$$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO \quad (\Delta H^\circ = 256 \text{ kJ/mol})$$
- Reformado con vapor de metano:
$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \quad (\Delta H^\circ = 206 \text{ kJ/mol})$$
- Reacción del gas de agua:
$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (\Delta H^\circ = -41 \text{ kJ/mol})$$
- Metanación a partir de CO y CO_2 con el hidrógeno que se forma:
$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \quad (\Delta H^\circ = -206 \text{ kJ/mol})$$
$$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \quad (\Delta H^\circ = -165 \text{ kJ/mol})$$
- Formación de coque:
 - Descomposición de metano:
$$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C \quad (\Delta H^\circ = 75,6 \text{ kJ/mol})$$
 - Reacción de Boudouard:
$$2CO \leftrightarrow CO_2 + C \quad (\Delta H^\circ = -171,5 \text{ kJ/mol})$$

Se puede representar de manera esquemática las principales reacciones que se han mencionado anteriormente:

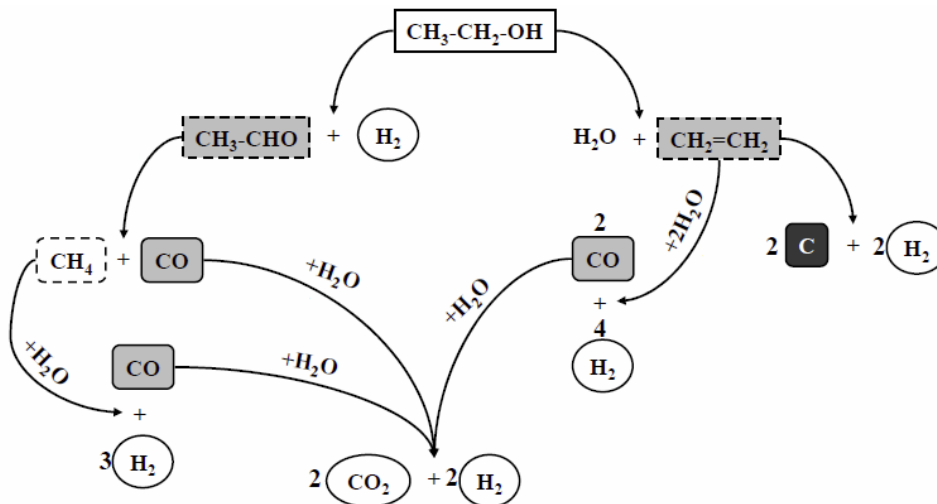


Figura 2.6. Esquema de reacción simplificado del proceso de reformado de etanol con vapor. (Fuente: [10])

2.3.3. Catalizadores

Los catalizadores son los encargados de hacer que se activen las diferentes reacciones del reformado de etanol, también aceleran la velocidad de reacción por lo que el sistema tiende al equilibrio termodinámico.

Gracias a esta diversidad se puede evitar la formación de productos indeseables y lograr una reacción completa del etanol, necesaria para que el proceso sea económicamente viable.

Los catalizadores para el reformado de etanol se caracterizan por trabajar en un amplio margen de temperaturas con una alta selectividad de hidrógeno y baja para los productos indeseables.

En general, los metales de transición tienen un buen nivel de actividad y selectividad para el reformado de etanol. El mayor problema que tienen estos catalizadores es la deposición de carbono haciendo que disminuya su rendimiento.

En los últimos años se han publicado diversos artículos comparando las diferentes características de cada tipo de reformador. Se descubrió que los mejores catalizadores son: Co, Ni y Rh. Por lo que las siguientes investigaciones se han centrado en estudiar en profundidad estos metales.

3. Descripción del modelo

El modelo de este trabajo está basado en el artículo de E. López, J. Llorca, N. J. Divins, A. Anzola, S. Schbib, D. Borio, “Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Generation over Structured Analysis” de la revista International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013): 4418-4428. Realizado en Institut de Tecnologies Energètiques (INTE) [1].

3.1. Aspectos generales

El experimento que tuvo lugar consistía en calentar agua y bioetanol mediante mantas térmicas hasta altas temperaturas. Una vez evaporado el compuesto se circula por dentro de un horno térmico, el cual mantenía una temperatura constante en su interior, dentro del horno se ubicaba el monolito recubierto de paredes catalíticas de Rh-Pd/CeO₂, Fig. 3.1. En las paredes cubiertas por el catalizador ocurrían las diferentes reacciones de reformado.

El agua y el bioetanol circulaban por dentro de los canales del monolito, lugar donde ocurrían las reacciones de descomposición del etanol. Finalmente, el compuesto resultante era conducido mediante tuberías a diferentes aparatos de medición para analizar la concentración de cada especie.

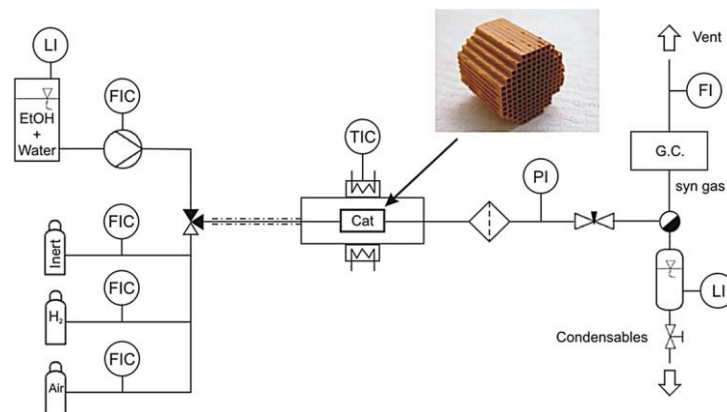


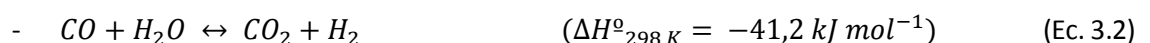
Figura 3.1. Representación esquemática del experimento (Fuente: [1])

Las reacciones que tienen lugar dentro del monolito se pueden resumir en 4 principales:

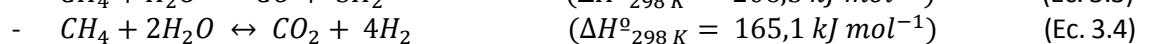
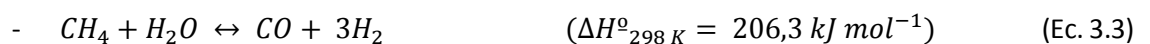
Descomposición del etanol:



Water Gas Shift:



Metanación:



En la siguiente tabla se muestran las condiciones experimentales que tuvieron lugar.

Presión [bar]	Temperatura de entrada [K]	Flujo de entrada [uL _{iq} /(mg _{cat} min)]	Concentración [mol etOH : mol H ₂ O]
1,5 – 6	500 – 950	0,21 – 1,08	1:4 – 1:8

Figura 3.2. Condiciones experimentales. (Fuente: [1])

3.2. Modelización

3.2.1. Estrategia de simulación

Se han tenido en cuenta diferentes estrategias para realizar la simulación de manera que se puedan reducir costes computacionales:

- Simetría: Se ha simulado sólo un octavo de reformador aprovechando la simetría que se ofrece.
- Estudio estacionario: Para poder tener una simulación aproximada a los valores experimentales se ha simulado en un estado estacionario.
- Efectos de difusión térmica: Se han despreciado puesto que su orden de magnitud es mucho menor que la difusión másica.
- Reacciones: Se ha elegido simular las reacciones que ocurren dentro del reformador como si fueran volúmicas en vez de superficiales ya que no se disponen de los valores de las cinéticas de absorción y desorción.

3.2.2. Parámetros utilizados

Para la simulación del modelo se han utilizado diversos parámetros de diferentes fuentes. Por una parte, de [1] se han utilizado las energías de activación de las reacciones que ocurren en el reformador, Fig. 3.3.

	Reacción 1	Reacción 2	Reacción 3	Reacción 4
Energía de Activación [kJ/mol]	87	70	154	156

Figura 3.3. Energías de activación para las diferentes reacciones. (Fuente: [1])

Para el transporte y parámetros térmicos de las especies se ha utilizado el sistema de coeficientes de la NASA importados mediante el formato CHEMKIN [3].

3.2.3. Geometría del modelo

El modelo simulado consiste en 53 canales rectangulares de 0,9 mm de ancho y 20 mm de largo.

Se ha añadido una extensión del dominio a la entrada y salida del reformador para facilitar una mejor convergencia.

El etanol y agua entran por un canal de 4 mm de diámetro, el cual expande progresivamente durante 10 mm hasta alcanzar el mismo diámetro del reformador. Después hay una prolongación del canal durante 5 mm para que el flujo se pueda desarrollar completamente. A la salida del reformador también hay otra prolongación de 2 milímetros.

Aprovechando la simetría que ofrece el modelo sólo se ha simulado la octava parte para ahorrar costes computacionales. En Fig. 3.6 se puede visualizar la geometría del modelo que se ha utilizado para la simulación.

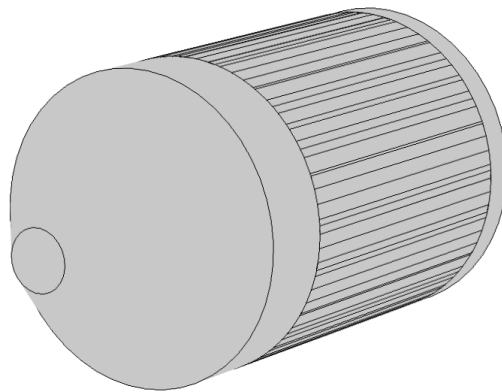


Figura 3.4. Geometría del modelo real del microreactor.

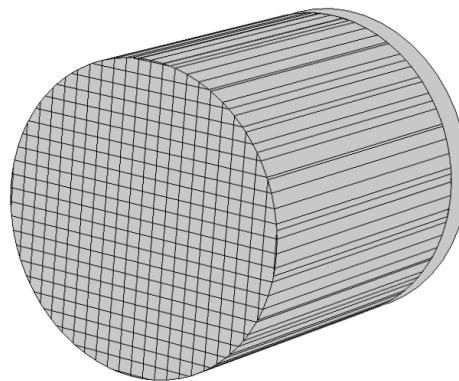


Figura 3.5. Geometría del interior modelo real del microreactor.

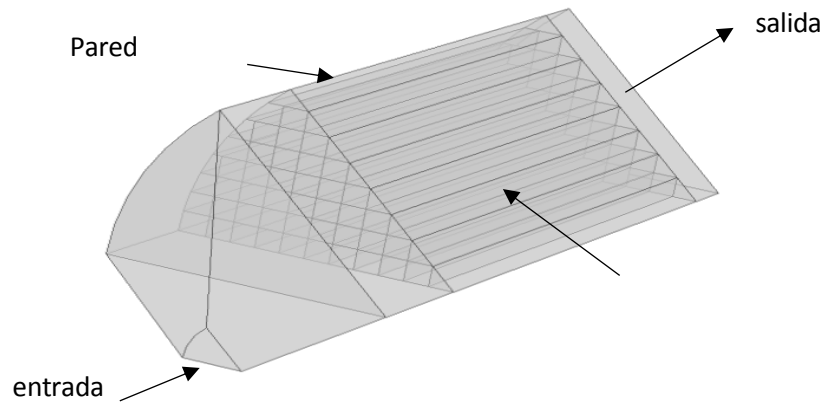


Figura 3.6. Geometría de la octava parte del microreactor.

3.2.4. Cinética de las reacciones

Todas las reacciones se han simulado como si fuesen reacciones volúmicas en vez de superficiales ya que no se dispone de información de las cinéticas de absorción y desorción.

Para la reacción de la descomposición del etanol se han utilizado las siguientes ecuaciones:

Tasa de generación o consumición de las diferentes especies:

$$R_j = v_i r \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Donde R_j es el ratio de consumo o producción de la especie j , v_i es el coeficiente estequiométrico de la especie j y r es el ratio de la reacción.

Ratio de la reacción:

$$r_j = k_j^f \prod_{i=1}^{Q_r} c_e^{-v_{ij}} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Donde r_j es el ratio de la velocidad de la reacción j , k_j^f se corresponde al valor de la constante del ratio de la ecuación, el cual depende de la temperatura y está definido por la ley de Arrhenius. $c_e^{-v_{ij}}$ se corresponde a la concentración efectiva de la especie i .

Ley de Arrhenius:

$$k^f = A^f \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{n^f} e^{-\frac{E^f}{R_g T}} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Donde k_j^f se corresponde al valor de la constante del ratio de la ecuación, A^f es el valor pre-exponencial, T es la temperatura, T_{ref} es la temperatura de referencia y tiene un valor de 1 K. n^f se corresponde a una constante del exponente de la temperatura. E^f es la energía de activación de la reacción y R_g se corresponde a la constante de los gases ideales.

Entalpía de la reacción:

$$H_j = \sum_{i=1}^{Q_p} v_{i,j} h_i - \sum_{i=1}^{Q_r} (-v_{i,j}) h_i \quad (\text{Ec. 3.8})$$

Donde H_j es la entalpía de la reacción j , $v_{i,j}$ es el valor estequiométrico de la especie i en la reacción j . h_i se corresponde a la entalpía de la especie i calculado mediante los coeficientes en el formato de NASA utilizando CHEMKIN.

Entalpía de las especies:

$$h_i = R_g (a_1 T + \frac{a_2}{2} T^2 + \frac{a_3}{3} T^3 + \frac{a_4}{4} T^4 + \frac{a_5}{5} T^5 + a_6) \quad (\text{Ec. 3.9})$$

Donde h_i es la entalpía de la especie i , a_1 hasta a_6 son coeficientes extraídos de [3]. R_g es la constante de los gases ideales y T es la temperatura.

Entropía de la reacción:

$$S_j = \sum_{i=1}^{Q_p} v_{i,j} s_i - \sum_{i=1}^{Q_r} (-v_{i,j}) s_i \quad (\text{Ec. 3.10})$$

Donde S_j es la entropía de la reacción j , $v_{i,j}$ es el valor estequiométrico de la especie i en la reacción j . s_i se corresponde a la entropía de la especie i calculado mediante los coeficientes en el formato de NASA utilizando CHEMKIN.

Entropía de las especies:

$$s_i = R_g (a_1 \ln(\frac{T}{T_0}) + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7) \quad (\text{Ec. 3.11})$$

Donde s_i es la entropía de la especie i , R_g es la constante de los gases ideales, T es la temperatura. T_0 se corresponde a una temperatura de referencia que tiene un valor de 1 K y finalmente desde a_1 hasta a_7 son los mismos coeficientes que los utilizados para el apartado de la entalpía de las especies.

Fuente de calor de la reacción:

$$Q_j = -r_j H_j \quad (\text{Ec. 3.12})$$

Donde Q_j es el calor aportado o extraído por la reacción j , r_j es el ratio de velocidad de la reacción j y H_j es la entalpía de la reacción j .

Para el resto de reacciones, que son reversibles, se han utilizado las mismas ecuaciones anteriores exceptuando:

Ratio de la reacción:

$$r_j = k_j^f \prod_{i=1}^{Q_r} c_e^{-v_{i,j}} - k_j^r \prod_{i=1}^{Q_p} c_e^{v_{i,j}} \quad (\text{Ec. 3.13})$$

Donde r_j es el ratio de la reacción j , $c_e^{-v_{i,j}}$ se corresponde a la concentración efectiva de la especie i . k_j^f es el valor de la constante del ratio de la reacción para el sentido hacia adelante, el cual se calcula

en (Ec. 3.7) y k_j^r es el valor de la constante del ratio de la reacción para el sentido hacia atrás, se calcula en (Ec. 3.14).

$$k^r = \frac{k^f}{k_{eq0}} \quad (\text{Ec. 3.14})$$

Donde k_{eq0} es la constante de equilibrio y se calcula en (Ec. 3.15).

Constante de equilibrio:

$$k_{eq0} = e^{\frac{-H_j}{R_g T} + \frac{S_j}{R_g}} \quad (\text{Ec. 3.15})$$

Donde k_{eq0} es la constante de equilibrio, H_j es la entalpía de la reacción j , S_j es la entropía de la reacción j , T es la temperatura y R_g es la constante de los gases ideales.

Como las reacciones son volúmicas se han buscado los valores pre-exponenciales de la ecuación de Arrhenius, Fig. 3.7, que más se aproximen al modelo real. Esto se ha conseguido realizando aproximadamente unas 300 simulaciones diferentes.

Los valores que se han utilizado son los siguientes:

	Reacción 1	Reacción 2	Reacción 3	Reacción 4
A^f	$2,25 \cdot 10^6$	240	$3 \cdot 10^9$	490
n^f	0	0,25	5	0,85

Figura 3.7. Valores pre-exponenciales de cada una de las reacciones.

3.2.5. Transporte de especies concentradas

Los mecanismos de transporte considerados en la simulación han sido la difusión y la convección.

En la siguiente ecuación se describe el transporte de masa para una especie i .

$$\rho \frac{\partial \omega_i}{\partial t} + \nabla \mathbf{j}_i + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \omega_i = R_{wi} \quad (\text{Ec. 3.16})$$

Donde $\frac{\partial \omega_i}{\partial t}$ es la derivada parcial de la fracción másica respecto al tiempo, ∇ es el operador gradiente, ρ es la densidad de la mezcla, \mathbf{u} es el vector de la velocidad, \mathbf{j}_i es el vector de flujo másico relativo a la velocidad media másica de la especie i , ω_i es la fracción másica de la especie i y R_{wi} es la expresión del ratio de producción o consumición de la especie i .

Al realizarse un estudio estacionario el término dependiente del tiempo, $\frac{\partial \omega_i}{\partial t}$, tiene un valor 0. Por lo que la ecuación se puede reescribir como:

$$\nabla \mathbf{j}_i + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \omega_i = R_{wi} \quad (\text{Ec. 3.17})$$

El vector de flujo másico relativo a la velocidad media másica de la especie i incluye las contribuciones de las difusiones térmicas y moleculares.

Usando una aproximación del modelo de difusión de la ley de difusión de Maxwell-Stefan, mezcla media, se obtiene:

$$\mathbf{j}_i = -\left(\rho D_i^m \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^m \frac{\nabla M_n}{M_n} + D_i^T \frac{\nabla T}{T}\right) \quad (\text{Ec. 3.18})$$

La difusión térmica, $D_i^T \frac{\nabla T}{T}$, se ha despreciado ya que su contribución en comparación con la convección y difusión molecular es pequeña. Por lo que se puede reescribir la ecuación anterior a:

$$\mathbf{j}_i = -\left(\rho D_i^m \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^m \frac{\nabla M_n}{M_n}\right) \quad (\text{Ec. 3.19})$$

Donde D_i^m es el coeficiente de difusión medio para la especie i (Ec. 3.20) y M_n es la suma inversa de la fracción másica de la especie i , ω_i dividido por la masa molar de esa especie M_i (Ec. 3.21).

El coeficiente de difusión medio, D_i^m , se calcula de la siguiente manera:

$$D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}}} \quad (\text{Ec. 3.20})$$

Donde D_{ik} es la difusión binaria entre la especie i y k , el cual se calcula mediante el modelo de Chapman-Enskog. Los valores necesarios para ser calculada se obtienen de [3]. x_k se corresponde a la fracción molar de la especie k .

$$M_n = \left(\sum_i \frac{\omega_i}{M_i}\right)^{-1} \quad (\text{Ec. 3.21})$$

El vector flujo de masa para la especie i se calcula de la siguiente manera:

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{j}_i + \rho \mathbf{u} \omega_i \quad (\text{Ec. 3.22})$$

El término R_{wi} de (Ec. 3.16) se calcula multiplicando la masa molar de la especie i , M_i , con (Ec. 3.5) dando lugar a (Ec. 3.23).

$$R_{wi} = R_i \cdot M_i \quad (\text{Ec. 3.23})$$

En Fig. 3.7 se puede visualizar la zona donde se producen las reacciones volúmicas.

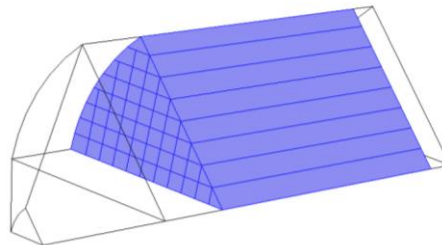


Figura 3.7. Geometría del modelo, parte azul se corresponde con los canales del microreactor.

En las paredes exteriores y simetría se aplican las siguientes condiciones de contorno, ecuación 3.24, para poder resolver el modelo.

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i = 0 \quad (\text{Ec. 3.24})$$

En (Ec. 3.24) define que no hay flujo másico en la dirección normal de cada una de las superficies de las figuras 3.8 y 3.9.

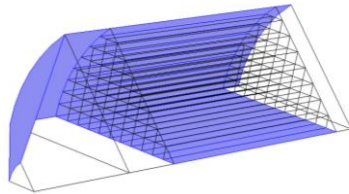


Figura 3.8. Geometría del modelo, parte azul se corresponde con las paredes exteriores.

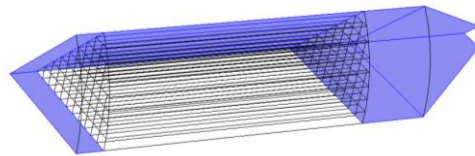


Figura 3.9. Geometría del modelo, parte azul se corresponde con la simetría.

En las paredes internas del microreactor se aplica:

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_{i,u} = 0 \quad (\text{Ec. 3.25})$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_{i,d} = 0 \quad (\text{Ec. 3.26})$$

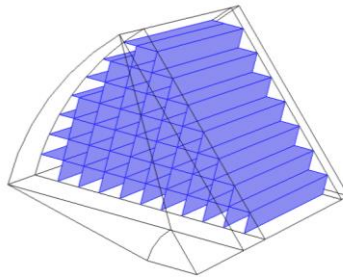


Figura 3.10. Geometría del modelo, parte azul se corresponde con las paredes interiores de los canales.

En la entrada del sistema se aplica una fracción molar de entrada, la cual se convierte a una fracción másica con (Ec. 3.27).

$$\omega_{0,i} = \frac{x_{0,i}M_i}{M_n} \quad (\text{Ec. 3.27})$$

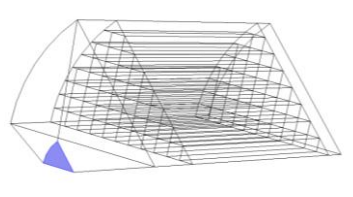


Figura 3.11. Geometría del modelo, parte azul se corresponde con la entrada del sistema.

Finalmente se aplica la condición de contorno de salida, Fig. 3.12.

$$-n \cdot \rho D_i^m \nabla \omega_i = 0 \quad (\text{Ec. 3.28})$$

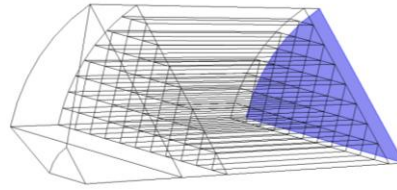


Figura 3.12. Geometría del modelo, parte azul se corresponde con la entrada del sistema.

3.2.6. Transferencia de calor

Existen tres tipos de mecanismos de transferencia de calor: convección, conducción y radiación. En el modelo simulado sólo se han tenido en cuenta la convección y conducción.

Aplicando el primer principio de la termodinámica se obtiene (Ec. 3.29).

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q \quad (\text{Ec. 3.29})$$

Donde $\frac{\partial T}{\partial t}$ es la derivada parcial de la temperatura en respecto el tiempo, ρ es la densidad, C_p es el calor específico, T es la temperatura, k es la conductividad térmica y Q es el término de fuente de calor. El producto $\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T$ es la transferencia de calor por convección y $\nabla \cdot (-k \nabla T)$ por conducción.

Como se realiza un estudio estacionario, el término temporal de la ecuación anterior, $\frac{\partial T}{\partial t}$, tiene un valor de 0, por lo que se obtiene:

$$\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q \quad (\text{Ec. 3.30})$$

Para simular el horno térmico se ha aplicado la condición de contorno de temperatura constante en las paredes externas del microreactor (Ec. 3.31). Además, en la entrada del microreactor también tiene una temperatura constante.

$$T = T_0 \quad (\text{Ec. 3.31})$$

Siendo T_0 un valor constante.

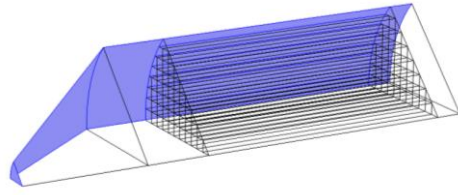


Figura 3.13. Geometría del modelo, parte azul se corresponde con las paredes externas y la entrada del sistema.

Para simular la fuente de calor de las reacciones se ha utilizado el sumatorio para todas las reacciones de (Ec. 3.12). Se ha seleccionado que esa fuente de calor actúe en todo el volumen dónde están los canales ubicados.

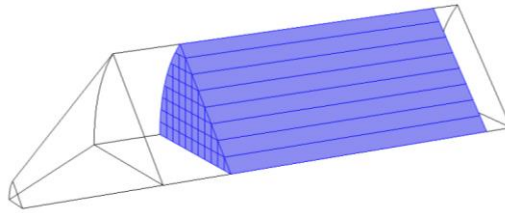


Figura 3.14. Geometría del modelo, parte azul se corresponde con los canales del microreactor.

Debido a que la geometría presenta una simetría se han tenido que añadir más condiciones de contorno en las paredes externas, aplicándose un aislamiento térmico (Ec. 3.32).

$$-n \cdot q = 0 \quad (\text{Ec. 3.32})$$

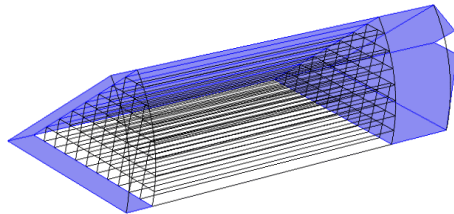


Figura 3.15. Geometría del modelo, parte azul se corresponde con la simetría.

Por otra parte, en las paredes internas se ha aplicado una condición de contorno de resistencia térmica ya que estas paredes están hechas de cerámica refractaria. Se han aplicado las ecuaciones Ec. 3.33, Ec. 3.34 y Ec. 3.35.

$$-n_d \cdot q_d = -\frac{(T_u - T_d)}{R_s} + \frac{1}{2} d_s Q_s \quad (\text{Ec. 3.33})$$

$$-n_u \cdot q_u = -\frac{(T_d - T_u)}{R_s} + \frac{1}{2} d_s Q_s \quad (\text{Ec. 3.34})$$

$$R_s = \frac{d_s}{k_s} \quad (\text{Ec. 3.35})$$

Donde los subíndices u y d se refieren a cada lado de la pared, k_s es la conductividad térmica de la superficie y d_s es la anchura de la pared.

Finalmente, en la salida del microreactor se aplica la condición de contorno abierto.

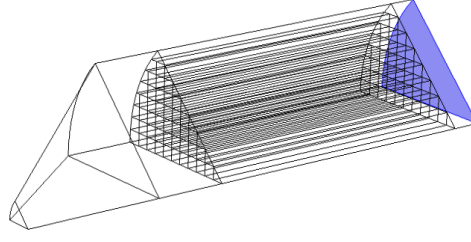


Figura 3.16. Geometría del modelo, parte azul se corresponde con la salida.

3.2.7. CFD

El flujo se describe con las ecuaciones de *Navier-Stokes* (Ec. 3.36). No obstante, se han tenido una serie de consideraciones que se exponen a continuación.

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot [-\rho \mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] + \mathbf{F} \quad (\text{Ec. 3.36})$$

Donde $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}$ es la derivada parcial de la velocidad del fluido respecto del tiempo, ρ es la densidad del fluido, \mathbf{u} es el vector de la velocidad del fluido, ∇ es el operador gradiente, \mathbf{I} es la matriz identidad, \mathbf{F} es el término de fuerzas externas y μ es la viscosidad del fluido. El superíndice T se refiere a la matriz transpuesta.

Al realizarse un estudio estacionario se pueden eliminar los términos dependientes del tiempo, $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}$.

Debido a las dimensiones del microreactor y la velocidad del fluido el número de Reynolds es muy pequeño (calculado detallado en Anexos), por lo que se puede despreciar el término inercial, $\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}$.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores se obtiene (Ec. 3.37).

$$0 = \nabla \cdot [-\rho \mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] + \mathbf{F} \quad (\text{Ec. 3.37})$$

Debido a que el fluido es compresible se tiene que añadir un nuevo término, $\frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I}$, a (Ec. 3.37), obteniéndose así (Ec. 3.38).

$$0 = \nabla \cdot \left[-\rho \mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] + \mathbf{F} \quad (\text{Ec. 3.38})$$

Aparte de la ecuación de *Navier-Stokes*, se tiene que imponer el principio de la conservación de la masa, el flujo másico en la entrada tiene que ser el mismo a la salida del sistema estacionario. Por lo que se añade (Ec. 3.39).

$$0 = \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (\text{Ec. 3.39})$$

Como se realiza un estudio estacionario el término dependiente del tiempo, $\frac{\partial \rho}{\partial t}$, tiene un valor 0.

$$0 = \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) \quad (\text{Ec. 3.40})$$

A continuación, se detallan las condiciones de contorno que se han tenido en cuenta en la realización de la simulación de CFD.

Pared externa, el vector de velocidad, \mathbf{u} , tiene un valor 0.

$$\mathbf{u} = 0 \quad (\text{Ec. 3.41})$$

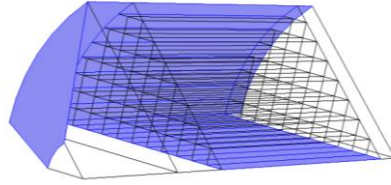


Figura 3.17. Geometría del modelo, parte azul se corresponde con las paredes externas.

Paredes internas, la velocidad es 0.

$$\mathbf{u}_u = 0 \quad (\text{Ec. 3.42})$$

$$\mathbf{u}_d = 0 \quad (\text{Ec. 3.43})$$

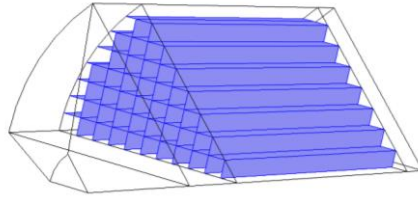


Figura 3.18. Geometría del modelo, parte azul se corresponde con las paredes de los canales.

En simetría se aplican las siguientes ecuaciones:

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (\text{Ec. 3.44})$$

$$\mathbf{K} - (\mathbf{K} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} = 0 \quad (\text{Ec. 3.45})$$

$$\mathbf{K} = [\mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I}] \mathbf{n} \quad (\text{Ec. 3.46})$$

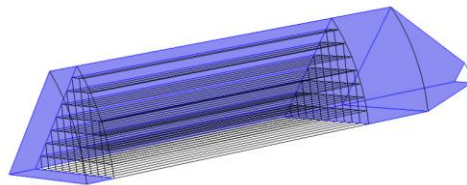


Figura 3.19. Geometría del modelo, parte azul se corresponde con la simetría.

En la entrada del sistema se aplica un flujo másico. Para ello se utiliza la siguiente ecuación:

$$-\int_{\partial\Omega} \rho(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) d_{bc} dS = \dot{m} \quad (\text{Ec. 3.47})$$

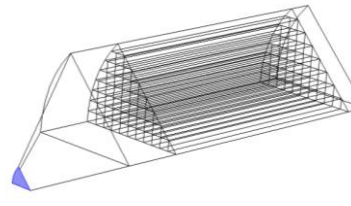


Figura 3.20. Geometría del modelo, parte azul se corresponde con la entrada del sistema.

Finalmente, a la salida del sistema se aplica una condición de contorno de presión 0.

$$\left[-\rho \mathbf{I} + \mu \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] \mathbf{n} = -\hat{p}_0 \mathbf{n} \quad (\text{Ec. 3.48})$$

$$\hat{p}_0 \leq p_0 \quad (\text{Ec. 3.49})$$

Siendo $p_0 = 0$ Pascales.

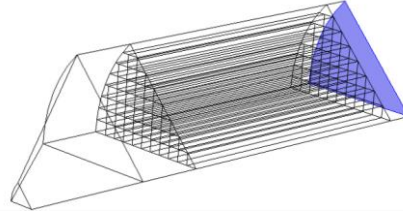


Figura 3.21. Geometría del modelo, parte azul se corresponde con la salida del sistema.

4. Simulación y resultados

4.1. Simulación

Las simulaciones se han realizado con el software COMSOL Multiphysics® versión 5.2a (5.2.1.262). Este programa permite la interacción de varias físicas para resolverse simultáneamente y de manera acoplada, por lo que hizo posible realizar las simulaciones para este trabajo.

4.1.1. Sensibilidad del mallado

Para determinar qué malla utilizar para resolver el modelo se ha hecho un estudio de posibles tipos de mallas, tetraedro libre, barrido paramétrico y mixto.

En este caso se ha utilizado el caudal másico como variable de contraste para valorar la sensibilidad del mallado.

Se ha tenido en cuenta el tiempo de computo, error entre el flujo másico de entrada, \dot{m}_e , y salida, \dot{m}_s , y comparación entre el flujo másico teórico y el resultante.

Todas las mallas se han asegurado de tener una calidad mínima de elemento no menor a 0,2 y una media de calidad de elemento superior a 0,5.

La calidad de un elemento es un parámetro entre 0 y 1 que define la regularidad de ese elemento, por ejemplo, un triángulo cuyos ángulos internos sean iguales tendrá una calidad de 1 y cuanto mayor sea la diferencia de los ángulos menor calidad tendrá.

Se aconseja que para simulaciones CFD tener una calidad mínima de un elemento no menor a 0,2 sino pueden aparecer errores de resolución elevados.

El flujo másico teórico está definido en uno de los parámetros de entrada del modelo, teniendo un valor de $\dot{m}_t = 1,0725\text{e-}7 \text{ kg/s}$.

En Fig. 4.1 se muestra el estudio detallado de mallado con los diferentes parámetros mencionados anteriormente.

Tipo de Malla	\dot{m}_e (kg/s)	\dot{m}_s (kg/s)	$\dot{m}_e - \dot{m}_s$	$\dot{m}_t - \dot{m}_e$	$\frac{\dot{m}_t - \dot{m}_e}{\dot{m}_t} \cdot 100$	Tiempo de cómputo	Número de elementos de dominio de la malla
Tetraedro libre	1,0724767435 7379E-7	1,078107644 30369E-7	-5,63E-10	2,33E-12	2,17E-3	7 minutos 34 segundos	42.836
Mixto	1,0724766539 9587E-7	1,077056316 65671E-7	-4,58E-10	2,33E-12	2,18E-3	6 minutos 50 segundos	18.738
Barrido	1,0724802656 2713E-7	1,077716571 83967E-7	-5,24E-10	1,97E-12	1,84E-3	8 minutos 44 segundos	17.053

Figura 4.1. Tabla comparativa de los diferentes tipos de mallado.

Tal y como se puede observar los tres tipos de mallados son suficientemente buenos para poder realizar la simulación. No obstante, se ha optado por el tipo de mallado mixto ya que es más eficiente en el tiempo de cómputo y tiene muchos menos números de elementos.

Para finalizar, una vez realizada la simulación con el tipo de mallado elegido se volvió a realizar la misma simulación con un mallado todavía más fino para comprobar que no se apreciaba ningún error de mallado, por lo que se puede concluir que el mallado elegido es suficientemente preciso para el modelo.

En la siguiente imagen se puede visualizar el tipo de mallado mixto. (En anexos se muestran los gráficos de la calidad de mallado)

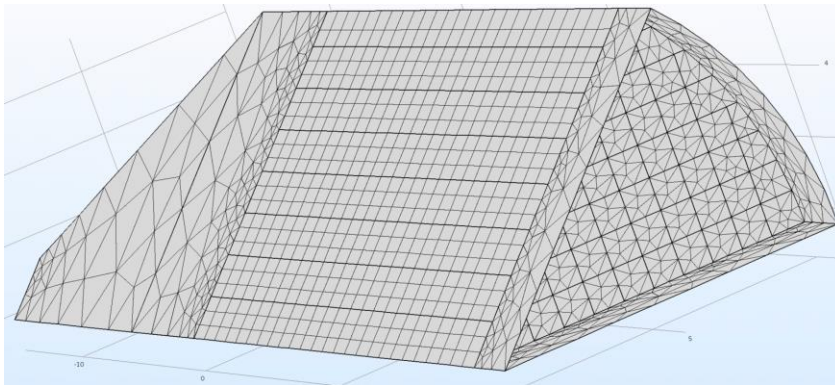


Figura 4.2. Imagen del tipo de mallado mixto.

4.1.2. Comprobación del flujo de las especies por los canales

A continuación, se muestra una simulación donde sólo se transportan las especies por el canal sin ocurrir ninguna reacción para comprobar que el modelo está bien configurado.

Para ello se ha deshabilitado la condición de contorno fuentes de reacción de la física especies concentradas. En la entrada al sistema se ha configurado una fracción molar igual para cada una de las especies.

Por último, en la física de transferencia de calor se ha deshabilitado la fuente de calor procedente de las reacciones.

Seguidamente, se muestra el campo de velocidad.

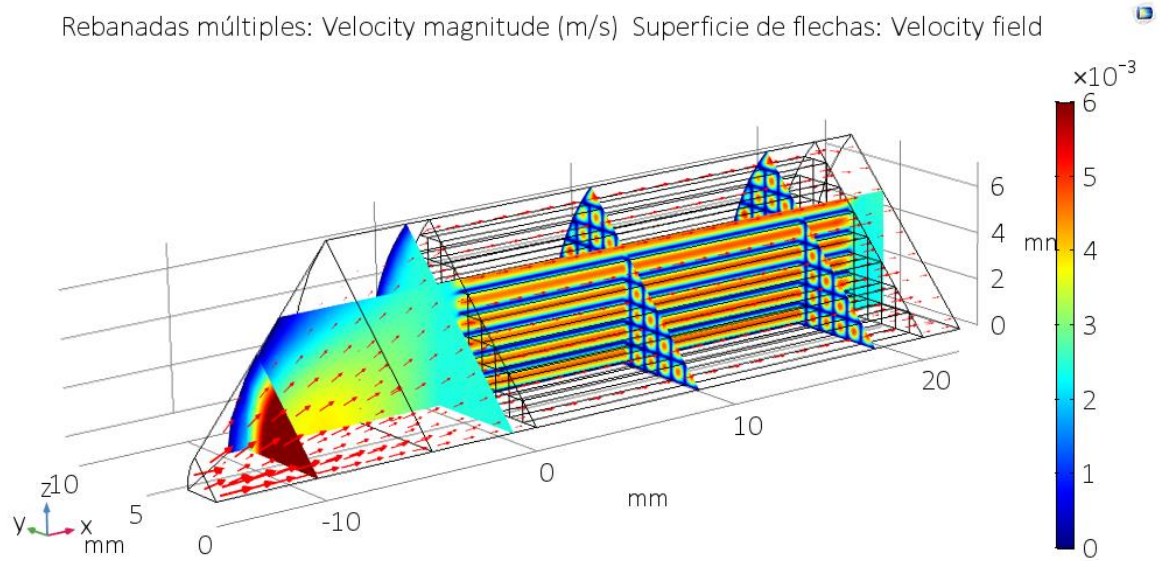


Figura 4.3. Gráfico de velocidades dentro del microreactor.

Los resultados de Fig. 4.3 son los esperados, se puede ver que en la entrada la velocidad es mayor y a medida que se ensancha el canal esta disminuye. Por dentro de los canales tiene una velocidad constante y en las paredes tiene un valor de 0.

Finalmente se muestra una tabla mostrando las concentraciones de cada especie a la entrada del sistema, a la salida y el error relativo.

Especie	Entrada [mmol/min]	Salida [mmol/min]	$\frac{\text{Entrada-Salida}}{\text{Entrada}} \cdot 100$
CH ₄	3,34E-01	3,34E-01	-2,99E-13
CO	3,34E-01	3,34E-01	-2,99E-13
CO ₂	3,34E-01	3,34E-01	-2,99E-13
H ₂	3,34E-01	3,34E-01	-2,99E-13
H ₂ O	3,34E-01	3,34E-01	0,00E+00
C ₂ H ₅ OH	3,34E-01	3,34E-01	-2,99E-13

Figura 4.4. Tabla de flujos molares a la entrada y salida del reformador y su error relativo.

Tal y como se muestra en Fig. 4.4 se puede concluir que la simulación se ha realizado con los resultados esperados, teniendo un error despreciable.

4.1.3. Comprobación de las reacciones químicas

Simulación 0D

A continuación, se muestra una simulación 0D (sin dimensiones espaciales, sólo tiempo dependiente) dónde se puede comprobar cómo evolucionan las diferentes reacciones del modelo en función del tiempo y una temperatura inicial.

En las siguientes figuras se pueden observar los resultados de la simulación con una temperatura inicial de 700 K y una presión de 3 bares.

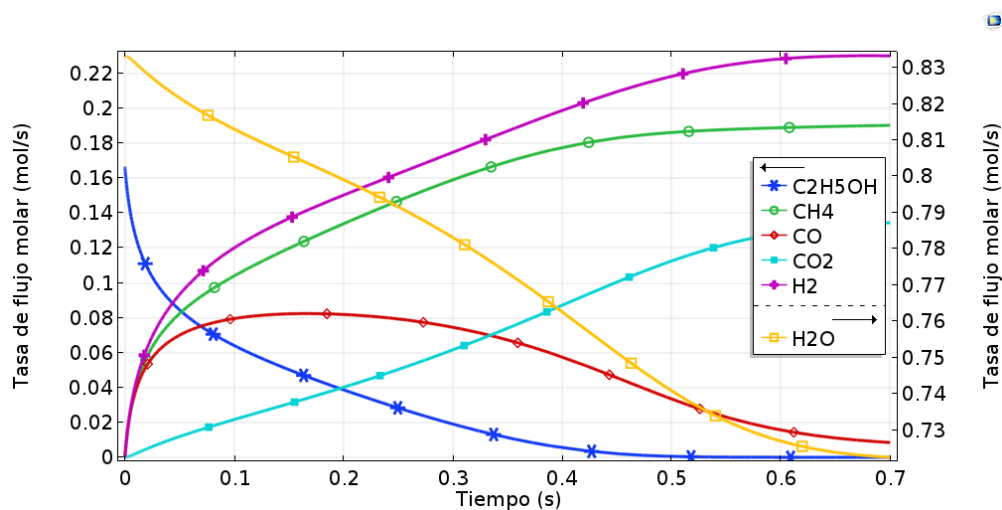


Figura 4.5. Gráfico de la concentración de las especies en función del tiempo. Simulación 0D.

En Fig. 4.5 se visualizan las diferentes concentraciones de cada componente en función del tiempo. Se observa que aproximadamente en los primeros 0,1 segundos se descompone la mitad del etanol y luego se necesitan unos 0,6 segundos más para descomponerse prácticamente en su totalidad.

Además, se observa un ligero aumento del dióxido de carbono por lo que se la reacción de gas de agua (WGS) tiene lugar. En cuanto a las reacciones de metanación al ser la temperatura baja son apenas apreciables.

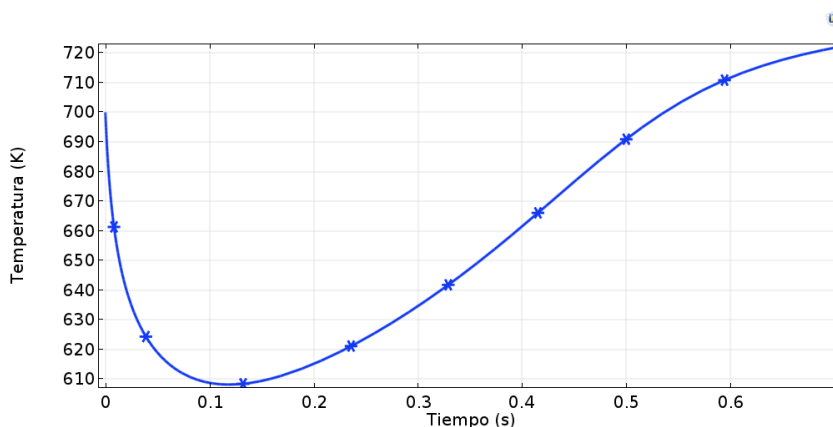


Figura 4.6. Gráfico de la evolución de la temperatura respecto al tiempo. Simulación 0D.

En Fig. 4.6 se observa la evolución de la temperatura en función del tiempo. Se puede ver que donde hay una mayor descomposición del etanol, Fig. 4.5, también hay un mayor decrecimiento de la temperatura ya que es una reacción endotérmica. Después, se observa un aumento de temperatura debido a que las reacciones de metanación tienen lugar a la inversa, por tanto, produciendo metano y generando calor.

En Fig. 4.7 se visualiza la tasa de reacción de cada una de las reacciones. Se observa que la tasa de reacción más elevada es la de la descomposición del etanol, seguida de la reacción de gas de agua y finalmente las dos reacciones de metanación tienen lugar a la inversa debido a la baja temperatura de trabajo.

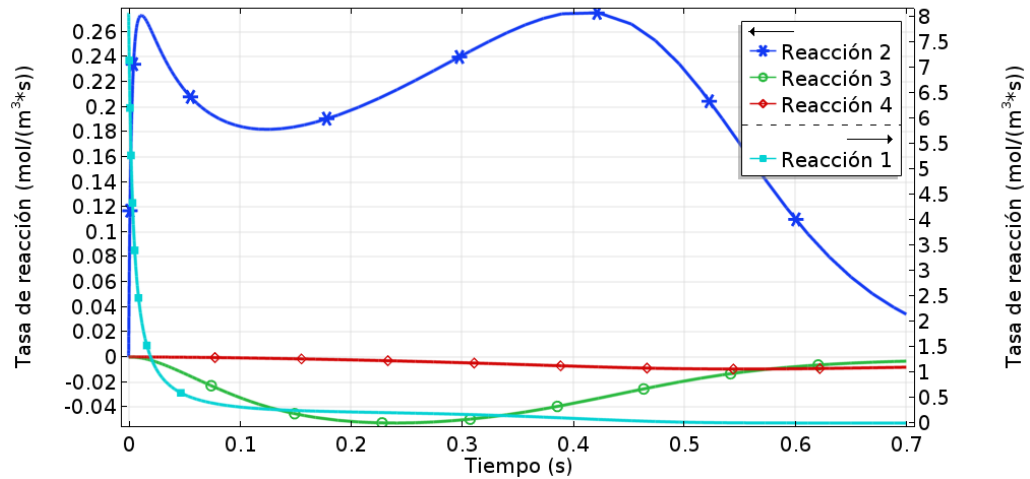


Figura 4.7. Gráfico de las tasas de reacción respecto al tiempo. Simulación 0D.

En la simulación 0D los resultados que aparecen son los esperados. Se da lugar la descomposición del etanol y las demás reacciones ocurren en la medida que deberían.

Simulación 3D

Seguidamente, se muestra una simulación de un estudio temporal en la que se simula en la geometría del reformador sin flujo de entrada y de salida. Con el paso del tiempo se puede visualizar cómo se consumen los reactivos y se generan los productos.

La temperatura inicial ha sido de 500 K, una presión de 3 bares y concentraciones iniciales de $1,47\text{e-}5$ moles de etanol y $7,34\text{e-}5$ moles de agua.

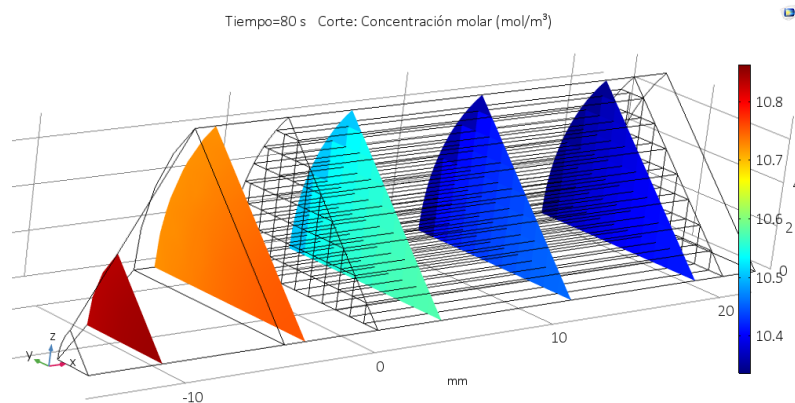


Figura 4.8. Gráfico de la fracción molar de etanol en tiempo $t=80$ s.

En Fig. 4.8 se observa la descomposición del etanol a medida que avanza por los canales. Se observa que no ocurre de manera homogénea, esto es debido a la diferencia de temperatura.

A continuación, se muestran los gráficos de la distribución de temperatura por el modelo.

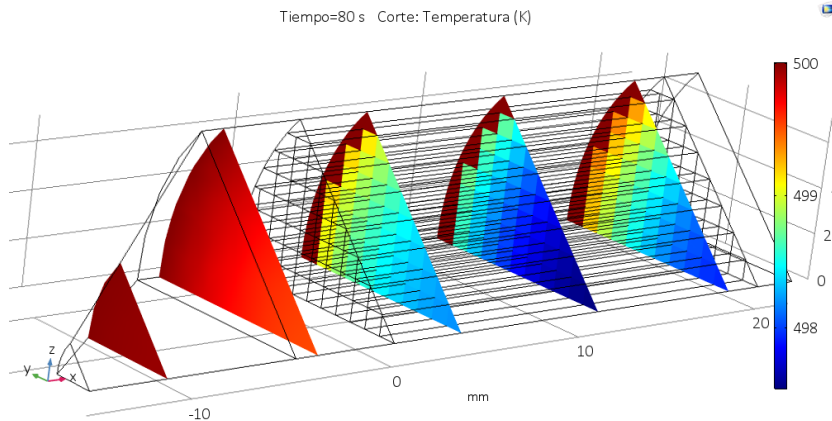


Figura 4.9. Gráfico de la temperatura en tiempo $t=80$ s.

En Fig. 4.9 se observa que la temperatura en un tiempo de 80 segundos ya no es homogénea como en el estado inicial, sino que disminuye cuanto más lejos esté de las paredes externas del cilindro.

	Masa en $t = 0$ s (kg)	Masa en $t = 100$ s (kg)
C_2H_5OH	6,76E-07	5,73E-07
CO	1,47E-13	5,56E-08
CO_2	1,14E-19	9,96E-09
CH_4	8,43E-14	3,65E-08
H_2	1,06E-14	4,78E-09
H_2O	1,32E-06	1,32E-06
$\sum_{i=1}^6 m_i$	2,00E-06	2,00E-06

Figura 4.10. Tabla de la cantidad másica de cada especie en el tiempo inicial y final.

Se puede comprobar que el etanol se descompone y se van activando las diferentes reacciones. Además, la masa total se conserva en cada instante de tiempo, Fig 4.10.

Por lo que se puede afirmar que tanto en OD como en 3D la simulación es correcta.

4.2. Resultados

Se han hecho diversas simulaciones a diferentes temperaturas de operación, presiones y velocidades de entrada.

Para algunos resultados gráficos se han realizado líneas de corte en diferentes lugares de la geometría, en las figuras 4.11, 4.12 y 4.13 pueden visualizarse.

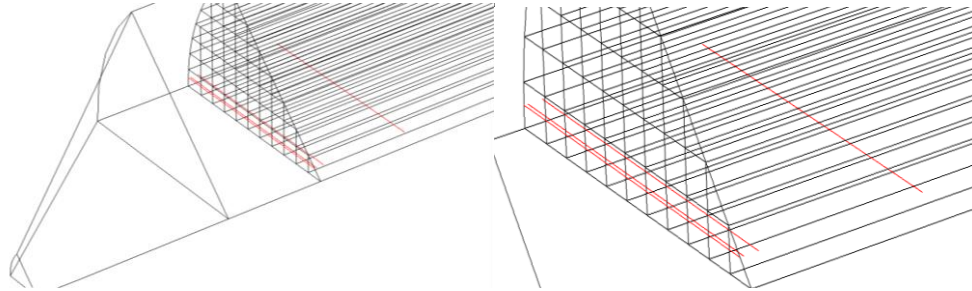


Figura 4.11. Gráfico de líneas de corte perpendiculares a los canales.

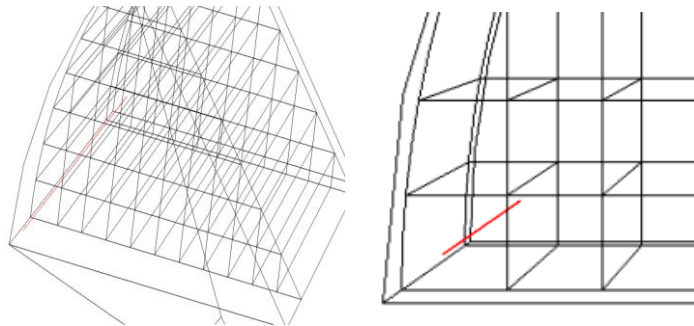


Figura 4.12. Gráfico de línea de corte a lo largo de un canal situado en el canal en contacto con la pared externa.

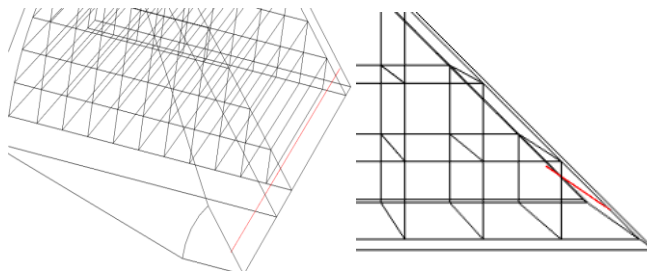


Figura 4.13. Gráfico de línea de corte a lo largo de un canal situado en el centro del monolito.

También se ha realizado un plano de corte para mostrar algunos gráficos, en Fig. 4.14 puede visualizarse.

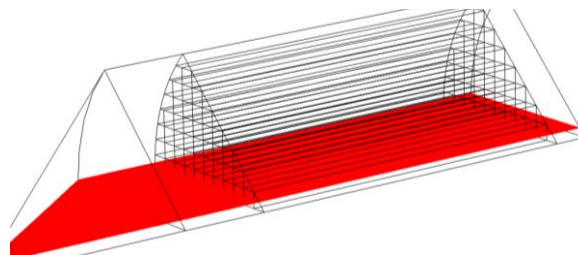


Figura 4.14. Gráfico de plano de corte.

4.2.1. Velocidad del fluido

A continuación, se muestran los resultados CFD.

Se puede visualizar la caída de presión a lo largo del microreactor y el perfil de velocidades en diferentes puntos de los canales y a lo largo de estos. Todos los resultados mostrados operan a una presión de 3 bares y un flujo másico de entrada de $1,0725 \times 10^{-7}$ kg/s.

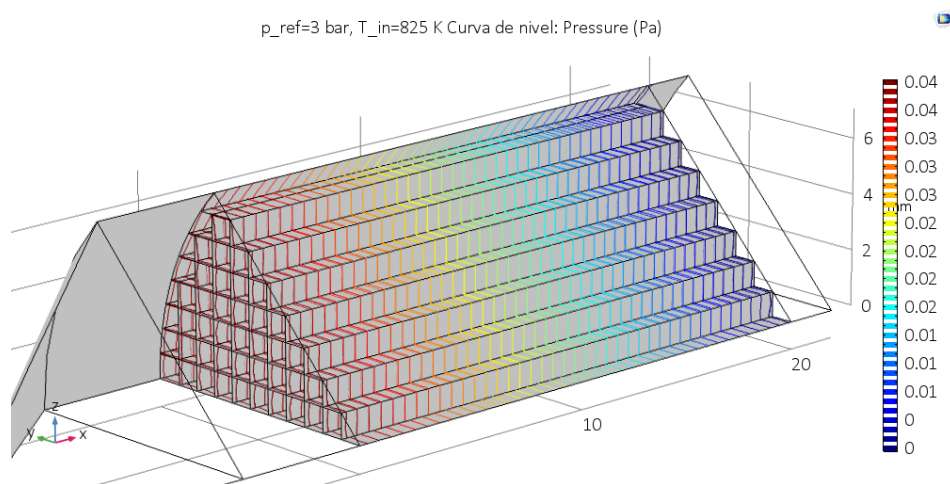


Figura 4.15. Gráfico de presiones relativas a una temperatura de entrada de 825 K.

En Fig. 4.15 se visualiza la caída de presión a lo largo de los canales. Tal y como se puede ver la caída es homogénea por todos los canales y desde la entrada hasta la salida de los canales el valor de la caída es de 0,04 Pascales.

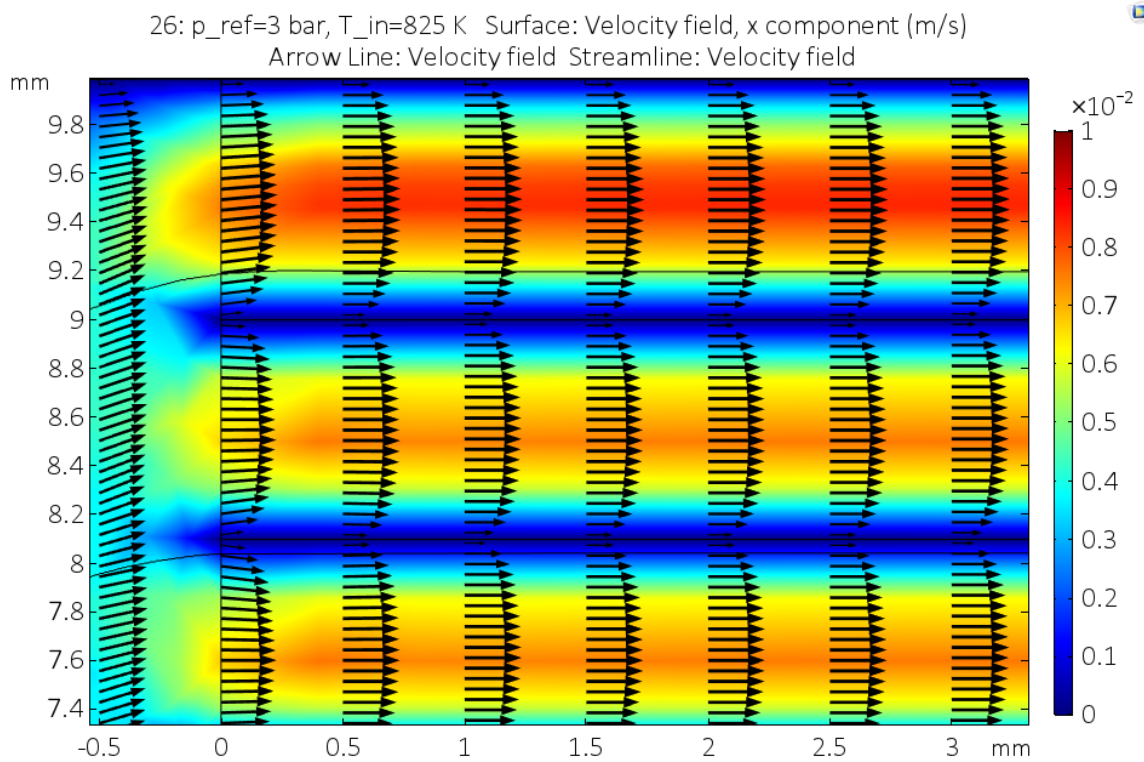
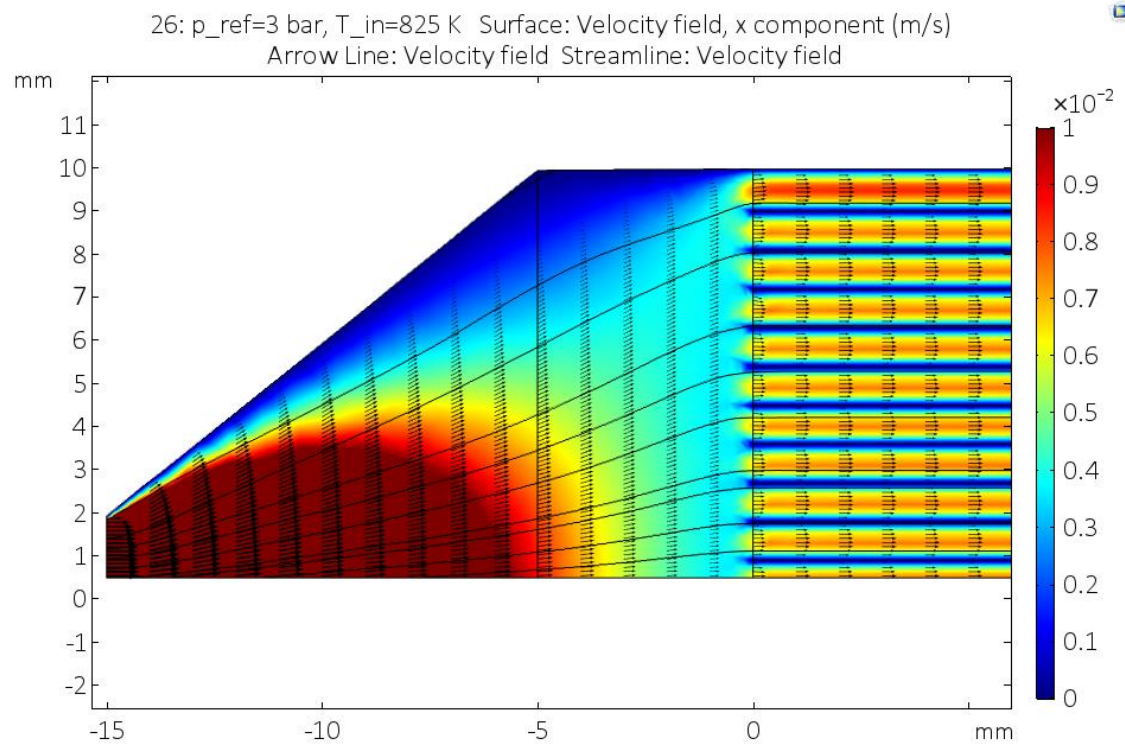


Figura 4.16. Gráfico del campo de velocidades en el plano de corte Fig. 4.18 a una temperatura de entrada de 825 K.

En Fig. 4.16 se puede observar un corte bidimensional del microreactor, Fig. 4.14, donde está representado el campo de velocidades. Las flechas indican el sentido de esta. La temperatura de trabajo es de 825 K y todas las reacciones tienen lugar dentro de los canales.

Se visualiza que las velocidades son prácticamente las mismas en todos los canales excepto por el canal más cercano a la pared externa que es más alta (coordenada y 9,5 mm). Esto se debe a que la temperatura en ese canal es más alta que la de los otros canales. En Fig. 4.19 se puede ver un mapa de temperaturas.

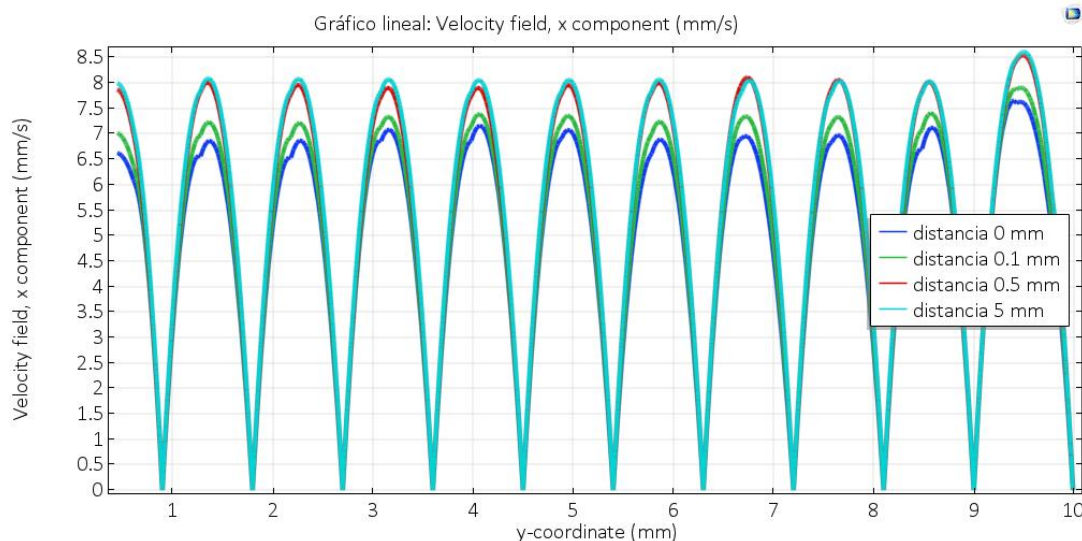


Figura 4.17. Gráfico del perfil de velocidades en la entrada de los canales y a las distancias de 0,1, 0,5 y 5 milímetros a una temperatura de entrada de 825 K. Coordenada 10 se corresponde con la pared externa.

En Fig. 4.17 se puede ver el perfil de velocidades en la entrada de los canales y a diferentes distancias de estos (0,1, 0,5 y 5 mm), (líneas de corte de Fig. 4.11). Prácticamente en todos los canales el perfil de velocidades es el mismo excepto el más cercano a la pared externa (coordenadas y entre 9 y 10 mm). Esto ya se ha visto en Fig. 4.16.

Se puede ver que a una distancia de 0,5 mm el flujo ya está totalmente desarrollado.

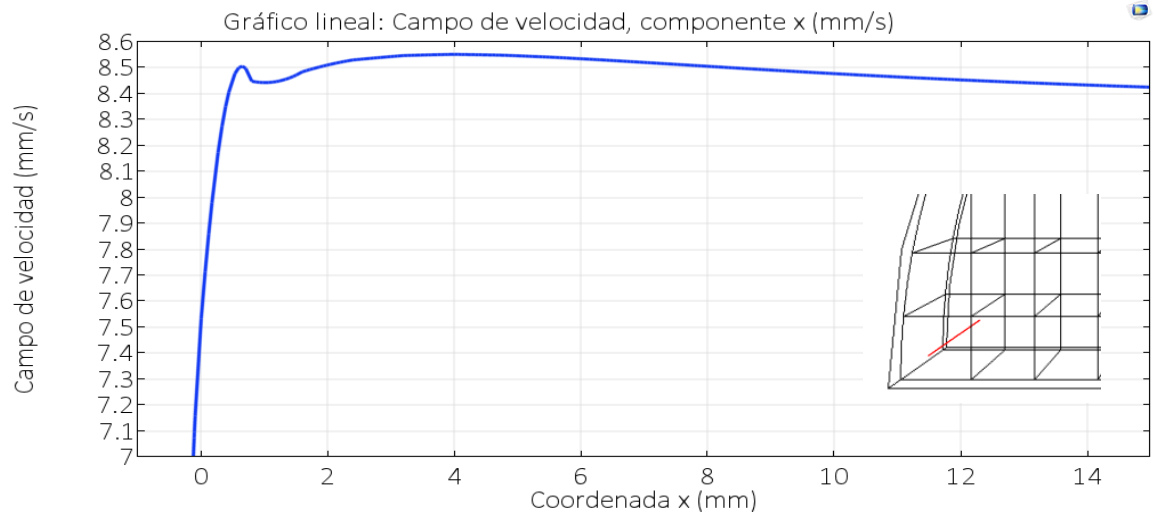


Figura 4.18. Gráfico de la velocidad a lo largo del canal de la Fig. 4.12 a una temperatura de entrada de 825 K. En coordenada 0 empieza el canal.

En Fig. 4.18 se utiliza la línea de corte de Fig. 4.12 para visualizar la velocidad a lo largo de un canal. Se puede ver que a la entrada del canal la velocidad se incrementa en gran medida debido al estrechamiento que sufre el fluido. Sin embargo, a lo largo del canal la velocidad decrece levemente. Por lo que se puede ver, la velocidad media dentro del canal es de 8,5 mm/s.

Los picos a la entrada (coordenadas 0,5 mm) se deben a una anomalía computacional.

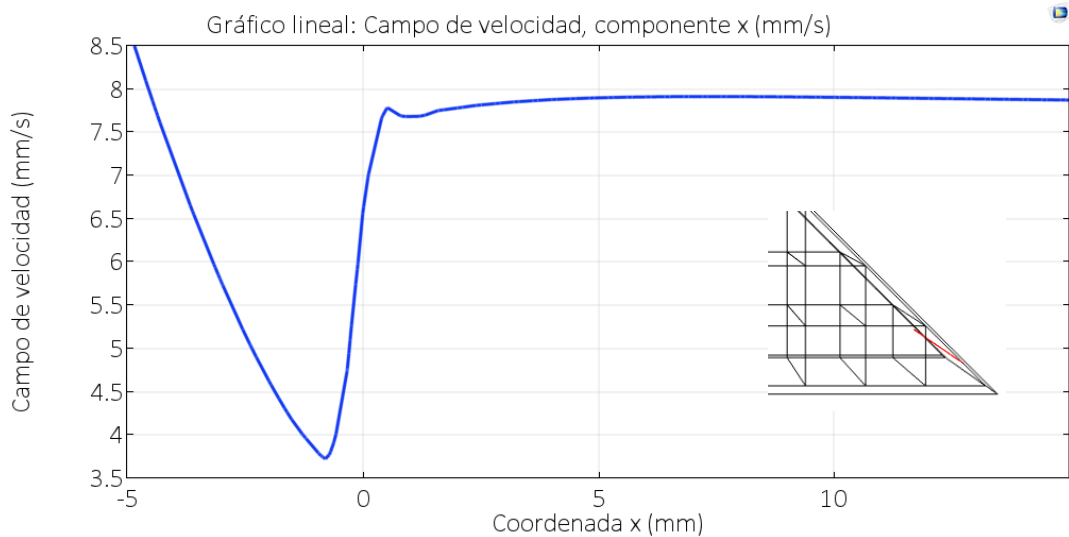


Figura 4.19. Gráfico de la velocidad a lo largo de un canal situado en Fig. 4.13 a una temperatura de entrada de 825 K. En coordenada 0 empieza el canal.

En Fig. 4.19 se utiliza la línea de corte de Fig. 4.13 para visualizar el perfil de velocidades a lo largo de un canal. A diferencia de Fig. 4.18 aquí la velocidad inicial es más elevada debido a que la línea de corte pasa por la entrada del flujo.

Al haber una expansión la velocidad se reduce hasta que vuelve a haber un estrechamiento en la entrada de los canales por lo que la velocidad vuelve a aumentar.

A lo largo del canal la velocidad es prácticamente constante teniendo un valor promedio de aproximadamente 7,87 mm/s. Este canal al estar más alejado de las paredes exteriores la temperatura del fluido es menor y también su velocidad.

4.2.2. Temperatura

A continuación, se muestran los resultados de la temperatura. Todos los resultados operan a una presión de 3 bares y un flujo másico de entrada de $1,0725 \times 10^{-7}$ kg/s.

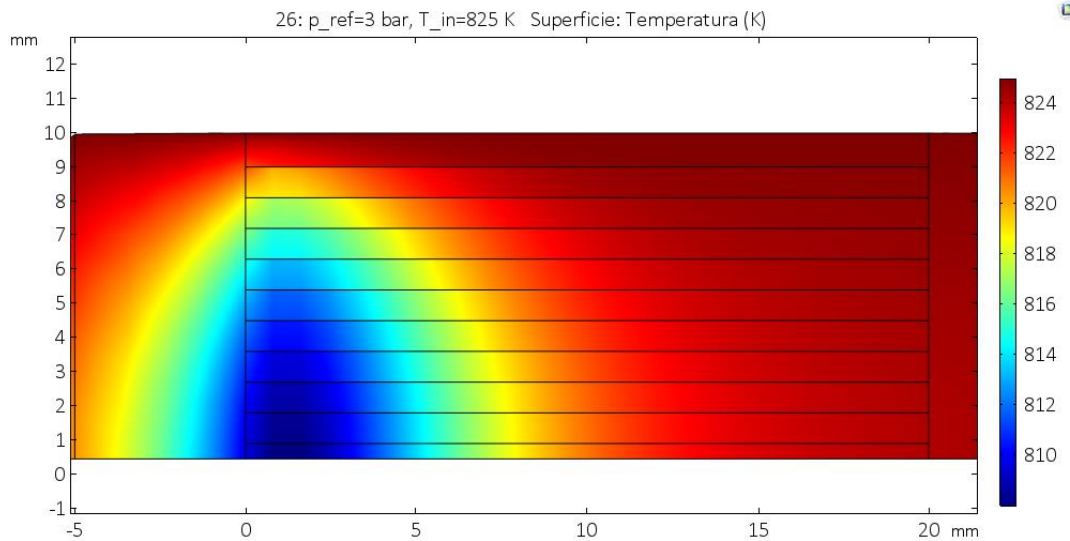


Figura 4.20. Gráfico del valor de las temperaturas a lo largo de los canales teniendo una temperatura de entrada de 825 K.

En Fig. 4.20 se muestra un plano de corte (Fig. 4.14) dónde se representa la temperatura, teniendo una temperatura constante en la entrada y en las paredes exteriores de 825 K.

Se puede observar que en los canales cerca de las coordenadas $y = 1$ la temperatura llega a bajar hasta los 808 K. No obstante, una vez el fluido avanza por el canal logra calentarse de nuevo gracias al calor externo.

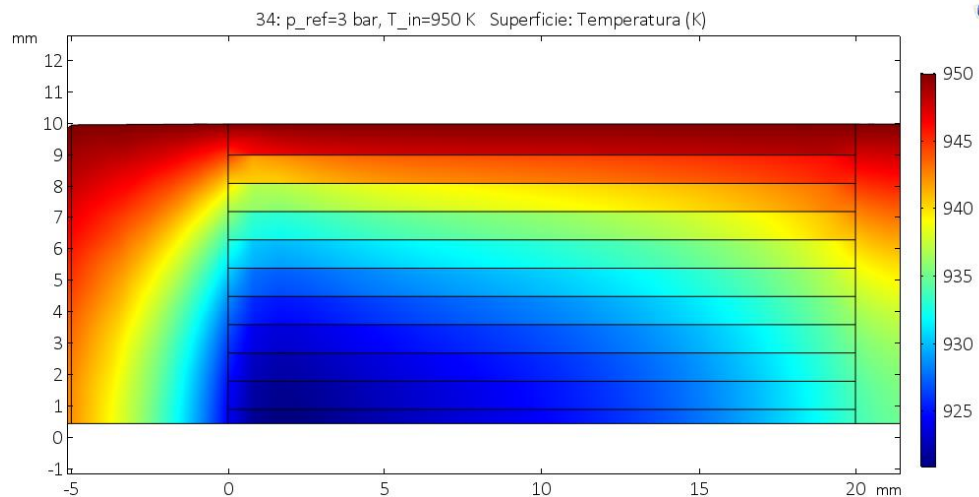


Figura 4.21. Gráfico del valor de las temperaturas a lo largo de los canales teniendo una temperatura de entrada de 950 K.

En Fig. 4.21 se muestra el mismo plano de corte que en Fig. 4.20 pero en este caso la temperatura de trabajo es de 925 K.

En este caso se puede apreciar que la caída de temperatura, de hasta unos 920 K, ocurre en más canales y tiene una mayor área. Ya que para estas condiciones el calor externo no es suficiente para homogenizar todo el microreactor.

Esto se debe a que a altas temperaturas las reacciones de metanación se activan en mayor grado y a su vez estas son altamente endotérmicas.

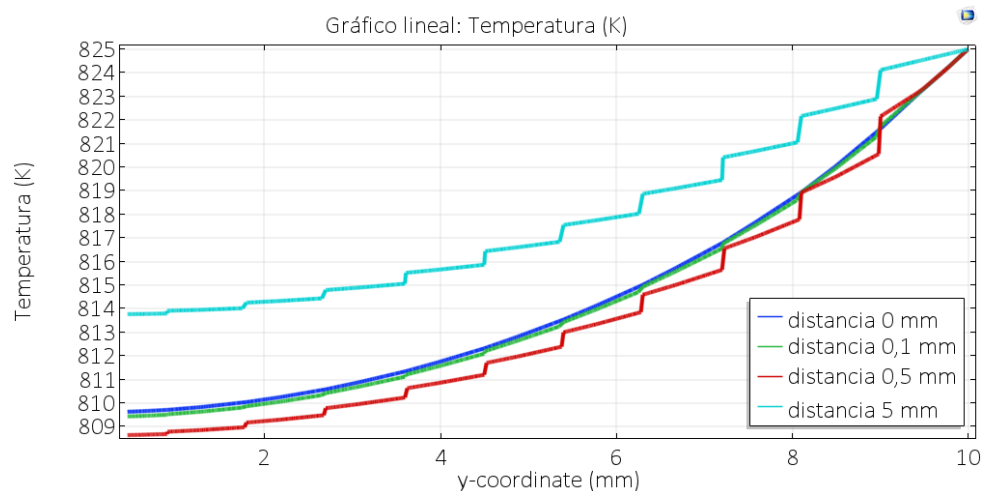


Figura 4.22. Gráfico de la temperatura en la entrada de los canales y a distancias de 0,1 0,5 y 5 mm teniendo una temperatura de entrada de 825 K. Coordenada $y = 10$ se corresponde con la pared externa del microreactor.

En Fig. 4.22 se muestra un gráfico de la temperatura en una línea perpendicular a la entrada de los canales (Fig. 4.11) y a diferentes distancias, teniendo una temperatura de trabajo de 825 K.

Por lo que se puede observar cerca de la pared externa la temperatura prácticamente no decrece sea cual sea su posición dentro del canal (coordenada y 10 mm).

En cambio, para los canales centrales del monolito sí que se puede observar un decrecimiento de la temperatura.

Finalmente, a diferentes distancias de la entrada se pueden visualizar una serie de escalones. Estos se corresponden con las paredes internas del monolito.

A una distancia de 5 mm la temperatura en los canales más alejados del exterior aumenta de una manera considerable en comparación a las distancias de 0,5 y 1 mm.

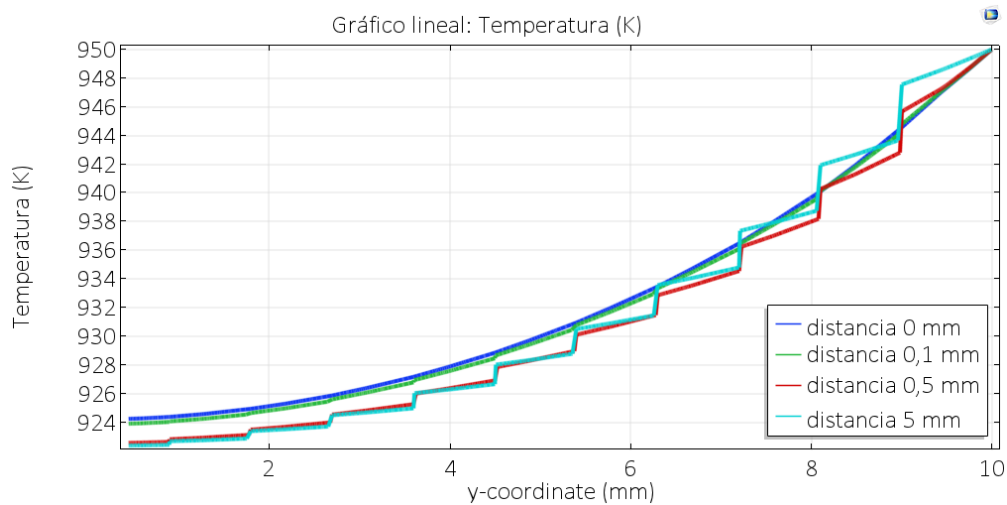


Figura 4.23. Gráfico de la temperatura en la entrada de los canales y a distancias de 0,1 0,5 y 5 mm teniendo una temperatura de entrada de 950 K. Coordenada 10 se corresponde con la pared externa.

En Fig. 4.23 se muestran las mismas líneas de corte que en Fig. 4.22 pero con una temperatura de trabajo de 950 K.

En este caso, apenas hay una gran diferencia de temperatura a diferentes distancias de la entrada de los canales.

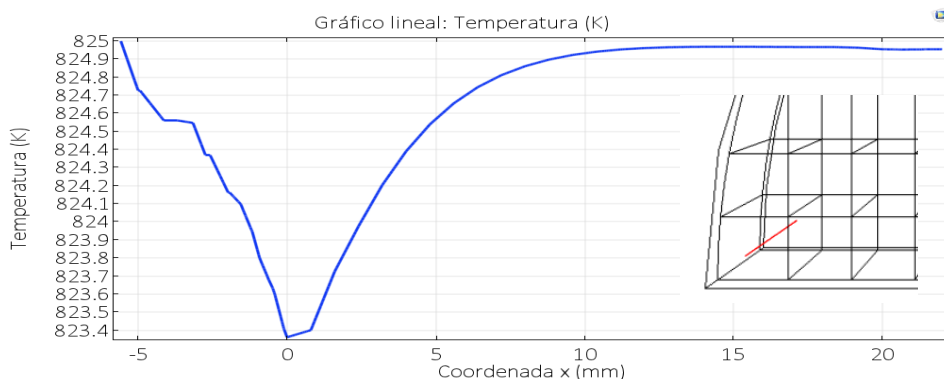


Figura 4.24. Gráfico de la temperatura a lo largo de un canal (Fig. 4.12), teniendo una temperatura de entrada de 825 K. Coordenada 0 se corresponde con el inicio del canal.

En Fig. 4.24 se muestra un gráfico de la variación de la temperatura a lo largo de un canal, Fig. 4.12, teniendo una temperatura de operación de 825 K.

Se puede visualizar una gran caída de temperatura justo en la entrada del canal, coordenada x 0 mm, y aproximadamente en la mitad de canal vuelve a recuperarse la temperatura inicial.

Esto es debido a que las reacciones ocurren en mayor intensidad al inicio de los canales.

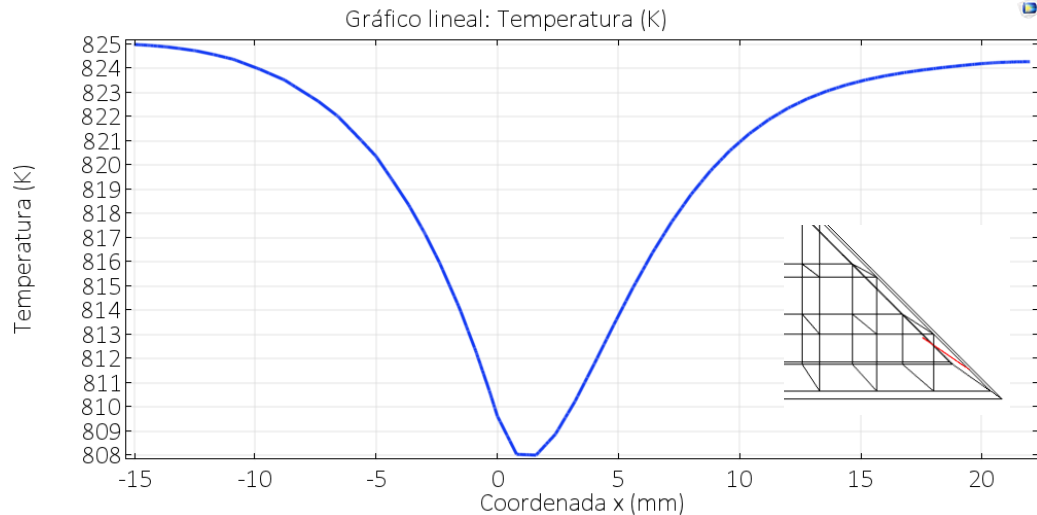


Figura 4.25. Gráfico de la temperatura a lo largo de un canal (Fig. 4.13), teniendo una temperatura de entrada de 825 K. Coordenada 0 se corresponde con el inicio del canal.

En Fig. 4.25 se muestra lo mismo que en Fig. 4.25 pero en un canal situado en Fig. 4.13.

En este caso, el calor externo llega con menor potencia por lo que ocurre una mayor caída de temperatura, concretamente hasta los 808 K.

La forma de la caída de temperatura y aumento es similar a Fig. 4.25. No obstante, aquí el aumento de temperatura ocurre de manera más suave.

4.2.3. Concentración de las especies

Finalmente se muestran los resultados de las concentraciones de cada especie. Todos los resultados tienen una presión de operación de 3 bares y un flujo másico de entrada de $1,0725 \times 10^{-7}$ kg/s.

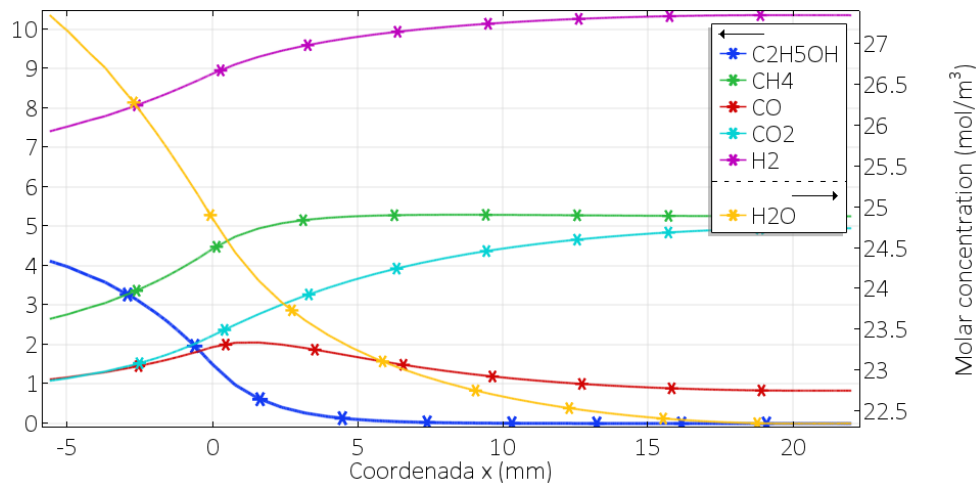


Figura 4.26. Gráfico de las concentraciones molares de cada especie a lo largo de un canal Fig. 4.12 con una temperatura de trabajo de 825 K. Coordenada 0 se corresponde con el inicio del canal.

En Fig. 4.26 se muestran las concentraciones molares de cada especie a lo largo de un canal situado en Fig. 4.12 con una temperatura de trabajo de 825 K.

Se observa que ya hay un cambio de concentraciones antes de entrar a los canales, esto es debido a la baja velocidad del fluido y la alta difusividad que tienen las especies. Si no fuesen reacciones volúmicas no tendría lugar este suceso.

Se visualiza que en los primeros 10 mm tienen lugar los mayores cambios de concentración, más adelante el sistema tiende a un equilibrio y prácticamente se mantienen constantes las concentraciones.

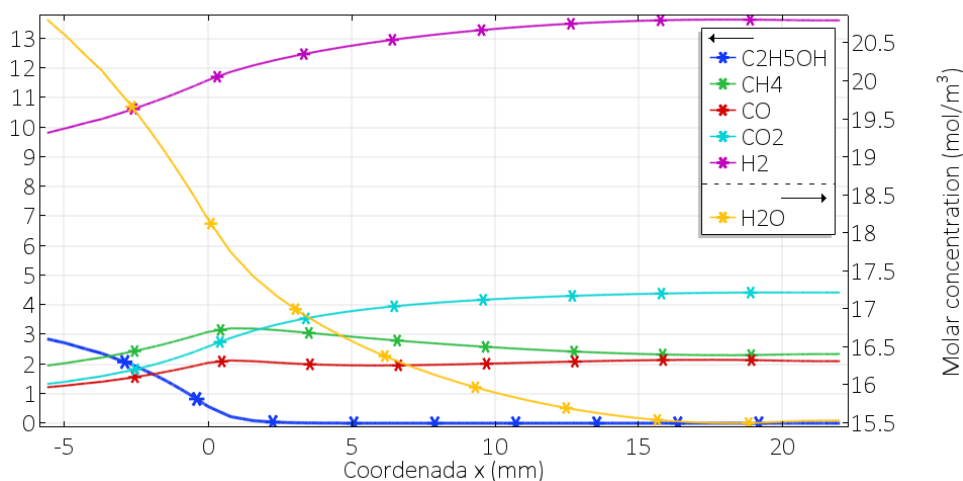


Figura 4.27. Gráfico de las concentraciones molares de cada especie a lo largo de un canal Fig. 4.13 con una temperatura de trabajo de 950 K. Coordenada 0 se corresponde con el inicio del canal.

En Fig. 4.27 se muestran las concentraciones molares de cada especie a lo largo de un canal situado en Fig. 4.13 con una temperatura de trabajo de 950 K.

En este caso, también se consume todo el etanol. Aunque a diferencia de Fig. 4.26 en este caso se aumenta la producción de CO_2 y se consume gran parte del metano.

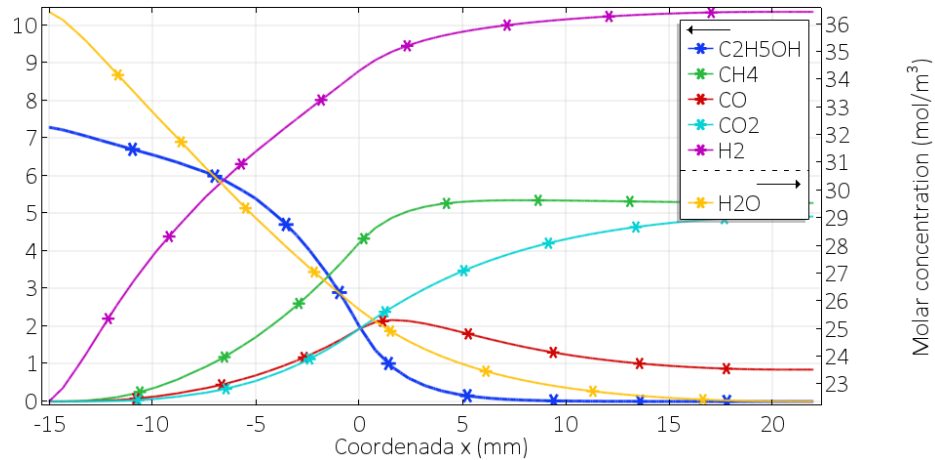


Figura 4.28. Gráfico de las concentraciones molares de cada especie a lo largo de un canal Fig. 4.12 con una temperatura de trabajo de 825 K. Coordenada 0 se corresponde con el inicio del canal.

En Fig. 4.28 se muestran las concentraciones molares de cada especie a lo largo de un canal situado en Fig. 4.12 con una temperatura de trabajo de 825 K.

En comparación con Fig. 4.27 se visualiza una distribución al inicio del canal diferente. En este caso hay una mayor concentración de etanol y agua lo que provoca que el etanol se descomponga más lentamente.

No obstante, a la salida del reformador se adquieren prácticamente las mismas concentraciones que en Fig. 4.26.

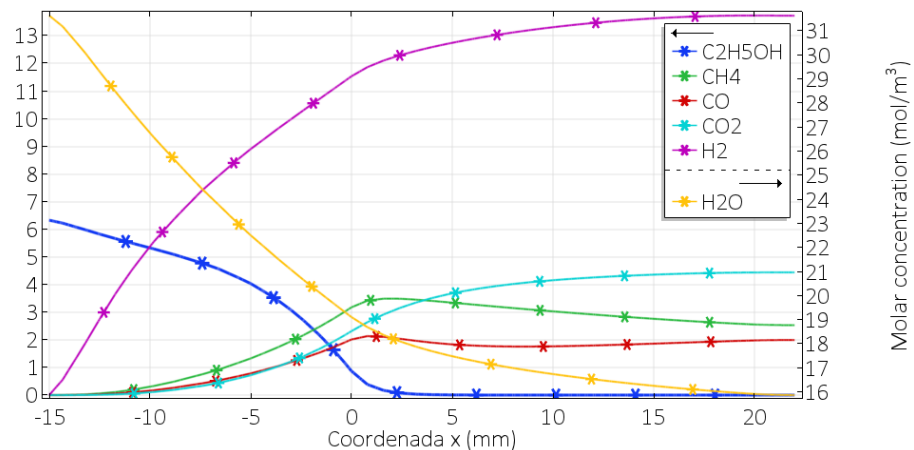


Figura 4.29. Gráfico de las concentraciones molares de cada especie a lo largo de un canal Fig. 4.13 con una temperatura de trabajo de 950 K. Coordenada 0 se corresponde con el inicio del canal.

En Fig. 4.29 se visualizan las concentraciones molares de cada especie como en Fig. 4.28 pero con una temperatura de trabajo de 950 K.

En comparación con Fig. 4.28 se genera más hidrógeno al tener una temperatura de trabajo más elevada (la velocidad de las reacciones de metanación es más alta). La concentración de metano no es tan grande como antes. Se genera más CO_2 y CO (principalmente por las reacciones de metanación).

En todos los gráficos vistos anteriormente se observa que el sistema llega a un equilibrio poco antes de la salida del monolito.

4.2.4. Comparación con los resultados experimentales

A continuación, se realiza una comparación con los resultados obtenidos en la simulación y los resultados experimentales en [1] para una presión de 3 bares, una fracción molar de etanol de 1/6 y un flujo de entrada de $0,22 \frac{\mu\text{liq}}{\text{mg}_{\text{cat}} \text{ min}}$.

Resultados experimentales

En la siguiente tabla y posteriores gráficos se muestran los resultados experimentales.

Temperatura [K]	F_{H_2} [mmol min ⁻¹]	F_{CH_4} [mmol min ⁻¹]	F_{CO} [mmol min ⁻¹]	F_{CO_2} [mmol min ⁻¹]
500	0,009	0,009	0,0085	0,0002
600	0,18	0,12	0,11	0,025
700	0,58	0,29	0,13	0,21
825	0,72	0,26	0,075	0,305
950	1,085	0,185	0,15	0,39

Figura 4.30. Tabla del flujo molar de cada especie en función de la temperatura de trabajo del experimento (Fuente: [1]).

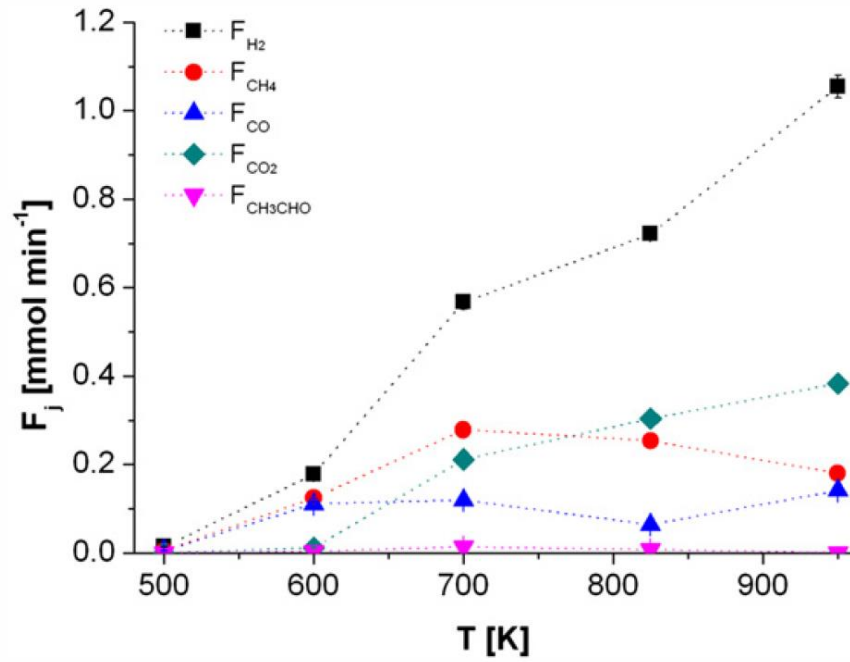


Figura 4.31. Gráfico del flujo molar de cada especie en función de la temperatura de trabajo del experimento (Fuente: [1]).

En el artículo [1] se definen dos indicadores para poder valorar el funcionamiento del reformador, por un lado, se encuentra la descomposición del etanol, ecuación 4.1, y por el otro lado el rendimiento del reformador, (Ec. 4.2).

$$X_{etOH}[\%] = \frac{F_{etOHentrada}}{F_{etOHsalida}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Dónde F_{etOH} son los moles por segundo de etanol.

$$\eta = \frac{F_{H_2salida}}{F_{etOHentrada}} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Dónde F_{H_2} son los moles por segundo de hidrógeno.

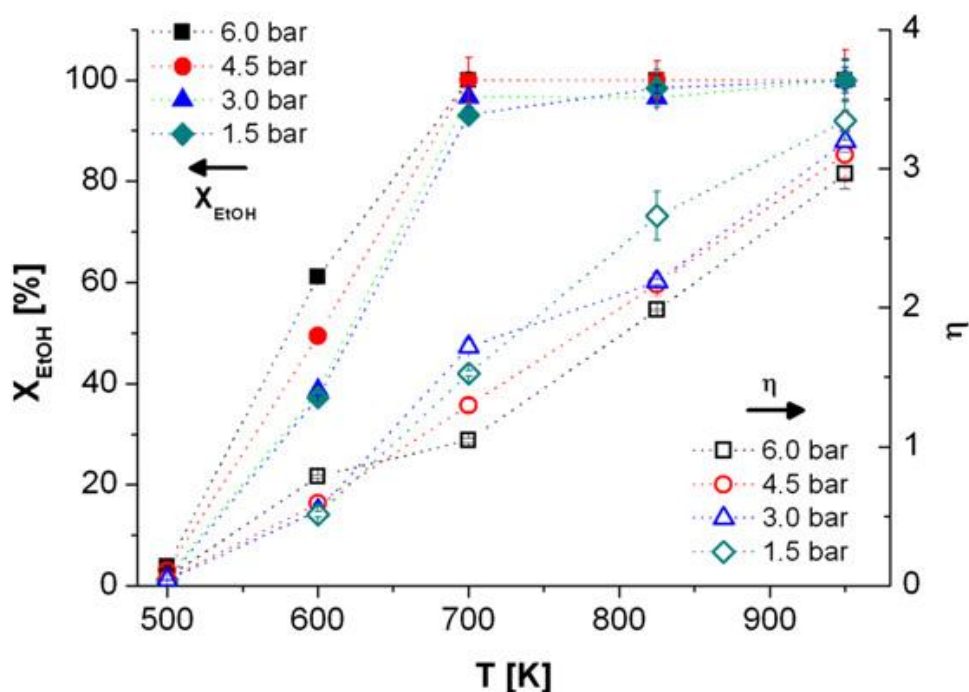


Figura 4.32. Gráfico de la descomposición del etanol y del rendimiento en función de la temperatura de trabajo del experimento (Fuente: [1]).

Resultados de la simulación

En las simulaciones que se han realizado se han obtenido los valores que se muestran en Fig. 4.43.

Temperatura [K]	F_{H_2} [mmol min ⁻¹]	F_{CH_4} [mmol min ⁻¹]	F_{CO} [mmol min ⁻¹]	F_{CO_2} [mmol min ⁻¹]
500	0,01	0,01	0,01	0,0002
600	0,16	0,14	0,11	0,03
700	0,50	0,37	0,14	0,21
825	0,71	0,36	0,06	0,34
950	1,17	0,21	0,18	0,38

Figura 4.33. Tabla del flujo molar de cada especie para diferentes temperaturas en las simulaciones realizadas.

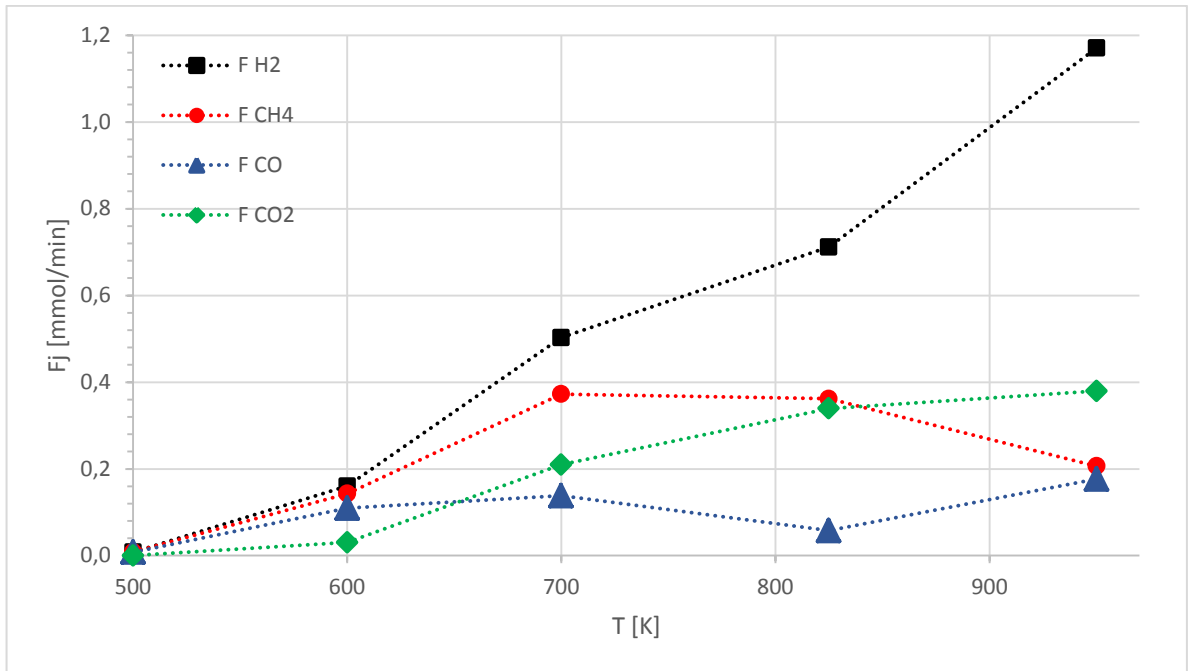


Figura 4.34. Gráfico del flujo molar de las diferentes especies a diferentes temperaturas a una presión de 3 bares. Simulación.

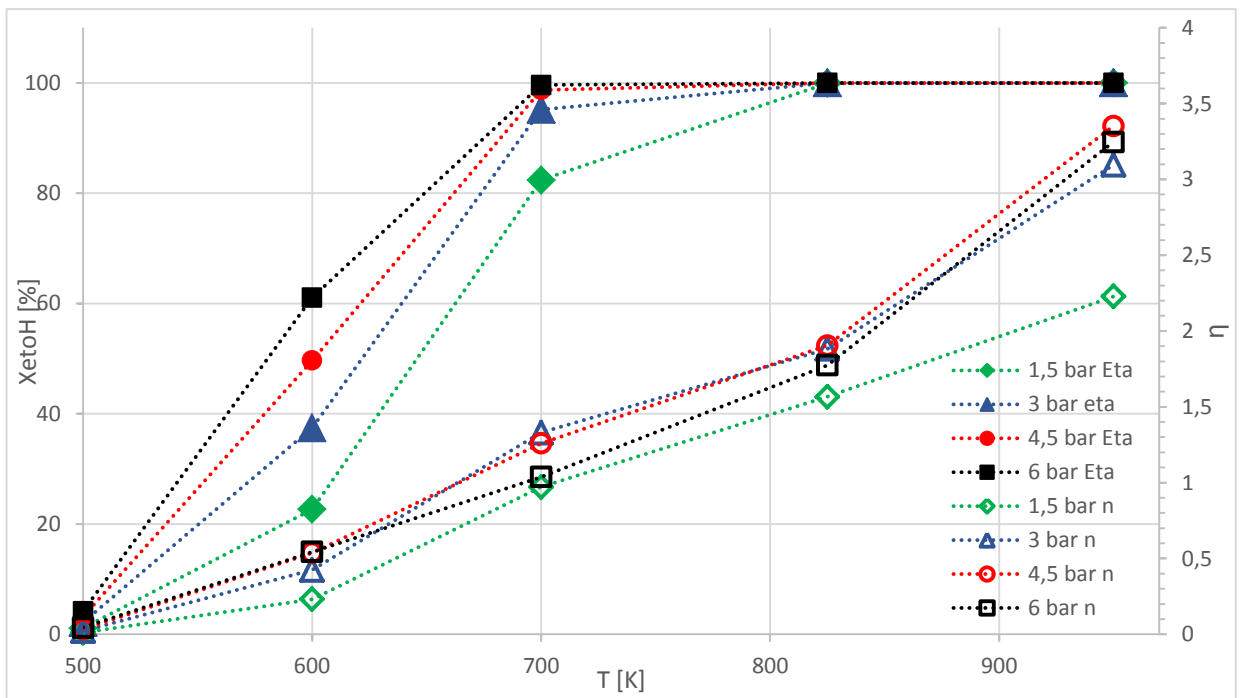


Figura 4.35. Gráfico de la descomposición de etanol y rendimiento a diferentes presiones y temperaturas. Simulación.

Comparación

En los siguientes gráficos se puede comprobar la diferencia entre los valores experimentales y simulados.

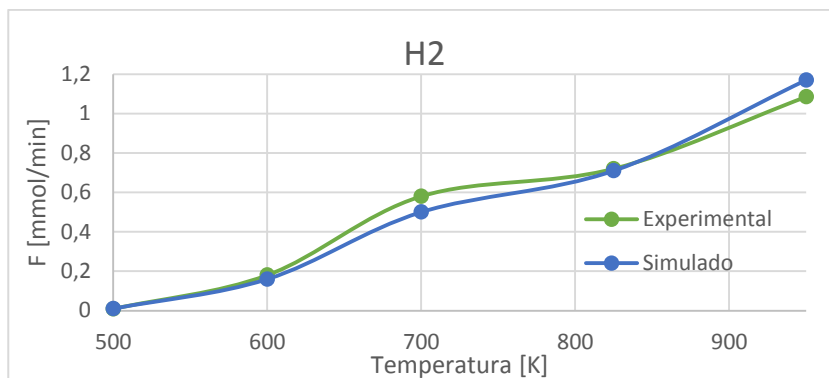


Figura 4.36. Flujo molar H₂ en función temperatura valores experimentales y simulados.

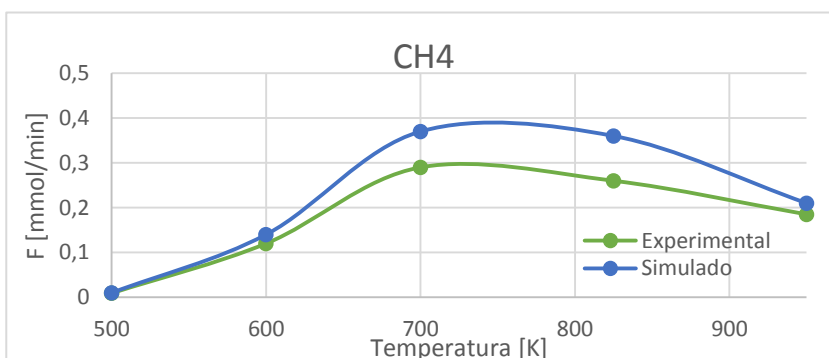


Figura 4.37. Flujo molar CH₄ en función temperatura valores experimentales y simulados.

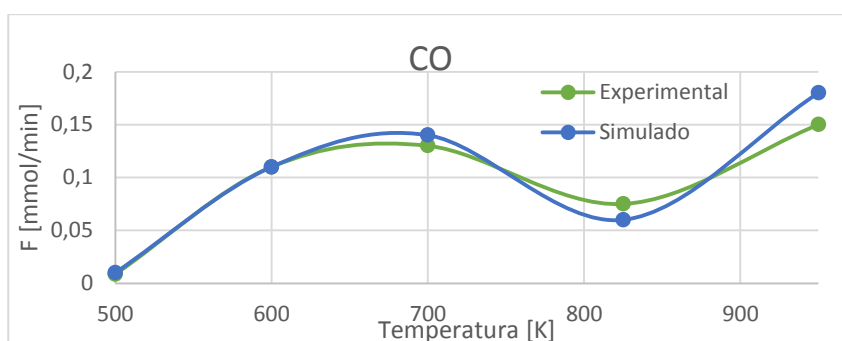


Figura 4.38. Flujo molar CO en función temperatura valores experimentales y simulados.

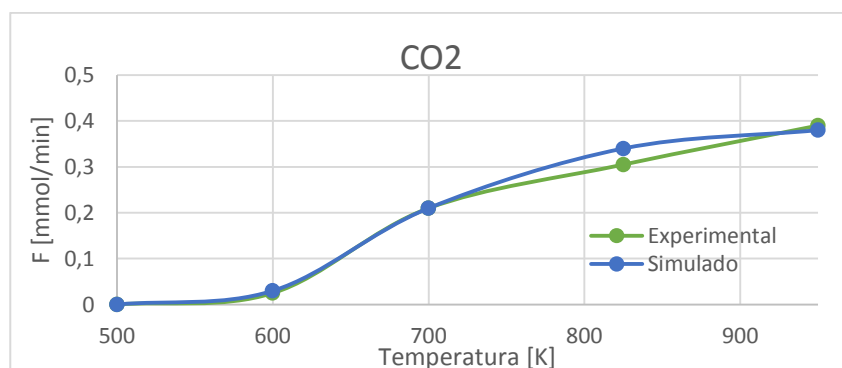


Figura 4.39. Flujo molar CO₂ en función temperatura valores experimentales y simulados.

Finalmente se muestra el error relativo entre el valor real y el valor simulado entre los gráficos Fig. 4.31 y Fig. 4.34.

<i>Temperatura [K]</i>	<i>H₂ [%]</i>	<i>CH₄ [%]</i>	<i>CO [%]</i>	<i>CO₂ [%]</i>
500	10	10	7	-10
600	11	-19	0	-22
700	13	-29	-6	0
825	1	-39	23	-11
950	-8	-12	-18	3

Figura 4.40. Tabla del error relativo entre los valores experimentales y simulados.

Por lo que se puede observar, a temperaturas alrededor de 700 K las reacciones de metanación no se activan de manera apreciable tal y como ocurre en la realidad.

Este error en un principio podría ser debido a la simplificación que se ha cometido al realizar las reacciones volúmicas en vez de superficiales. No obstante, se realizó una simulación 0D en las mismas condiciones y seguía ocurriendo el mismo suceso.

Por lo que lo más probable sea que con sólo 4 reacciones no sean suficientes para describir todo el comportamiento del reformador.

También se observa en los gráficos de descomposición del etanol y rendimiento que a una presión de 1,5 bares los resultados simulados se desvían mucho más de los valores experimentales.

Se puede concluir que los resultados simulados son suficientemente precisos como para dar por válido el modelo.

4.2.5. Optimización

Se ha utilizado el módulo de optimización de COMSOL Multiphysics® para encontrar en qué condiciones el rendimiento de hidrógeno es máximo, ecuación 4.2.

Para ello primeramente se ha utilizado un modelo 0D para ver qué parámetros influyen más en el rendimiento.

En este modelo 0D se ha seleccionado un tiempo de 40 segundos, inicialmente sólo se encuentra etanol y agua en un punto infinitesimal y a lo largo del tiempo se dan lugar las diferentes reacciones.

Se ha optimizado la simulación para maximizar el rendimiento del reformador (Ec. 4.2) teniendo como variables de control la temperatura inicial, potencia calorífica externa y presión del sistema. Como restricciones se ha añadido que la descomposición del etanol (Ec. 4.1) tiene que superar el 99 %.

El rendimiento máximo logrado es prácticamente el mismo que el teórico, 6 (Ec. 2.1), y se ha conseguido con las siguientes condiciones:

Presión del sistema [bar]	Temperatura inicial [K]	Fuente de calor externa [W]	Concentración inicial etanol [mol/m ³]	Concentración inicial agua [mol/m ³]
1-6 (no tiene influencia)	979,67	198,94	0,0001	9,9999

Figura 4.41. Tabla del error relativo entre los valores experimentales y simulados.

Para las condiciones anteriores se ha logrado un rendimiento de 5,9999. Obteniendo 5,9999e-4 mol/m³ de hidrógeno.

Por lo que se ha podido comprobar realizando más simulaciones, a mayor fracción molar de etanol menor rendimiento.

Para cada fracción molar del etanol las condiciones que dan el rendimiento máximo varían. Esto se debe a que hay más cantidad de etanol y por tanto se necesita más aporte energético.

Se ha podido comprobar para las condiciones experimentales de 3 bares y una fracción molar de etanol de 1/6 no se puede lograr el rendimiento máximo. Se ha probado hasta una temperatura de 12.000 K y sólo se logra alcanzar un rendimiento de 4,4.

Al ser reacciones reversibles, menos la descomposición del etanol, es prácticamente imposible alcanzar ese rendimiento cuando hay una gran cantidad inicial de etanol, esto se debe a que se genera mucho hidrógeno y el agua se va consumiendo por lo que las reacciones tienden a equilibrarse.

Sólo se puede continuar generando hidrógeno si se aumenta notablemente la temperatura.

En resumen, a menos que se pueda hacer una extracción de hidrógeno y que el resto de componentes continúen reaccionando será prácticamente imposible alcanzar el rendimiento máximo teórico. Sólo si se genera hidrógeno a pequeña escala se consigue aumentar notablemente el rendimiento.

4.2.6. Propuesta de mejora térmica del sistema

A partir de los resultados obtenidos y su posterior análisis, se ha podido concluir que a mayor temperatura se obtienen mejores resultados.

Es por ello que se ha buscado un sistema que permita calentar el etanol y agua de manera más eficiente.

Actualmente el sistema a altas temperaturas es poco eficiente ya que la temperatura en los canales situados en el centro del reformador llega a bajar más de 25 K.

La propuesta que se ha considerado es la inserción hilos de cobre de un diámetro de 0,1 mm a lo largo de cada canal y hacer circular una pequeña corriente para que se calienten por efecto Joule.

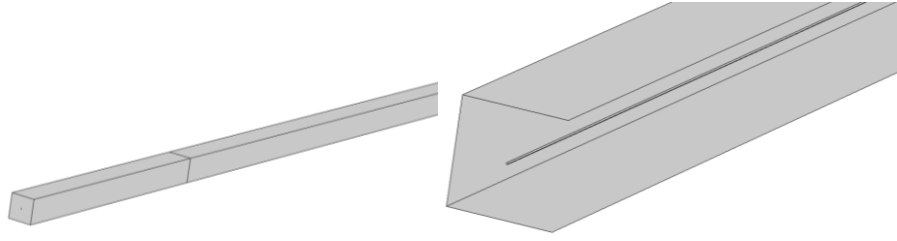


Figura 4.42. Geometría simulada. Canal con hilo de cobre en su interior.

Para simplificar los costes computacionales sólo se ha simulado un canal y se ha hecho la comparación entre el calentamiento mediante el hilo de cobre y el sistema actual.

En el siguiente gráfico se muestra el caudal molar para cada uno de los componentes a diferentes temperaturas de entrada. En este caso no hay ningún tipo de calentamiento.

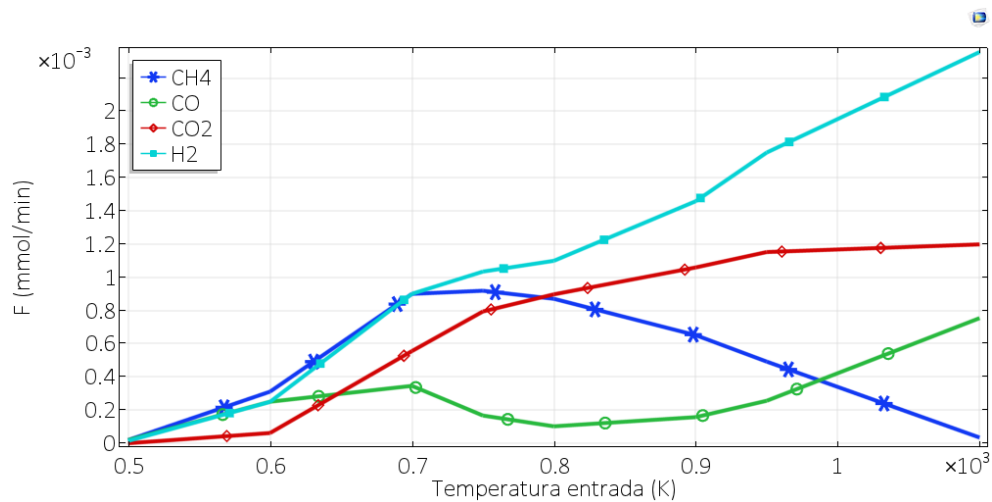


Figura 4.43. Flujo molar saliente de cada componente a diferentes temperaturas de trabajo.

En el siguiente gráfico se muestra el caudal molar para cada uno de los componentes a diferentes potencias de calor emitidas por el hilo de cobre. Para todas las potencias los gases de entrada, etanol y vapor, tienen la misma temperatura de entrada de 500 K.

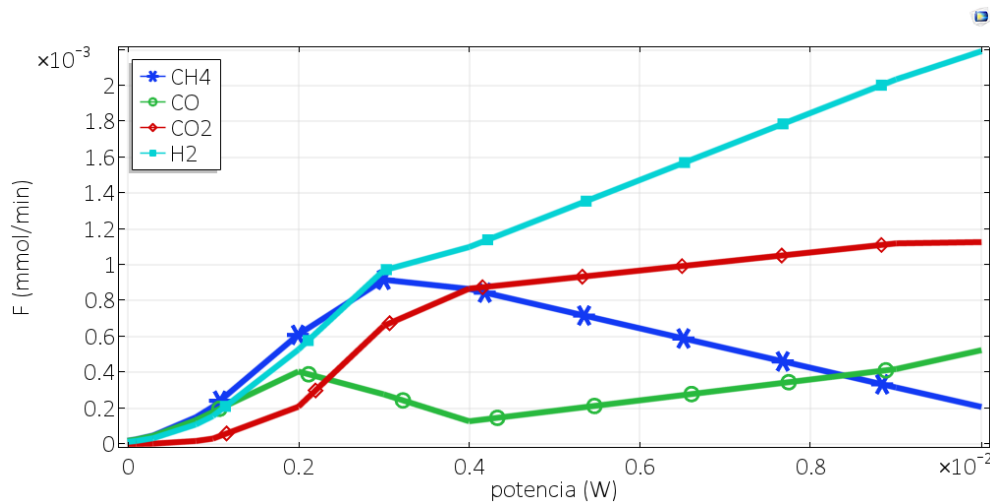


Figura 4.44. Flujo molar de cada componente a diferentes potencias de calor externa.

A simple vista los dos resultados son muy similares, esto es debido a que ambos sistemas alcanzan una misma temperatura de trabajo (por medios diferentes). No obstante, energéticamente es más eficiente el uso de hilos conductores ya que se debe aportar menor energía para alcanzar la misma temperatura que en el sistema sin hilos.

Aparte de esto, cabe mencionar otro detalle y es que al distribuirse de manera diferente la temperatura algunos productos no se llegan a generar en las mismas proporciones para un punto dado de la geometría.

En Fig. 4.45 y Fig. 4.46 se representan las temperaturas sobre una línea de corte a través del canal.

En Fig. 4.45 se trata del modelo sin calentamiento por hilo conductor, con una temperatura de entrada de 1.100 K. Se aprecia una caída de temperatura de hasta aproximadamente 1.032 K.

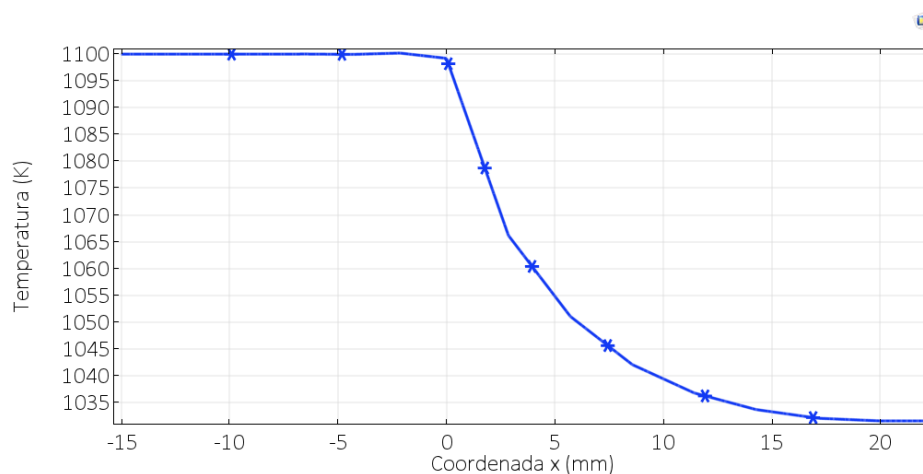


Figura 4.45. Gráfico de la temperatura sobre una línea de corte a través del canal. Modelo sin calentamiento por hilo de cobre.

En Fig. 4.46 se representa la temperatura sobre una línea de corte a lo largo del canal con el modelo de calor por hilo conductor. En este caso la potencia del hilo es de 0,01 W. Se observa como en la entrada del canal la temperatura tiene un valor inicial de 500 K y en la salida se alcanzan un poco más de 1.000 K.

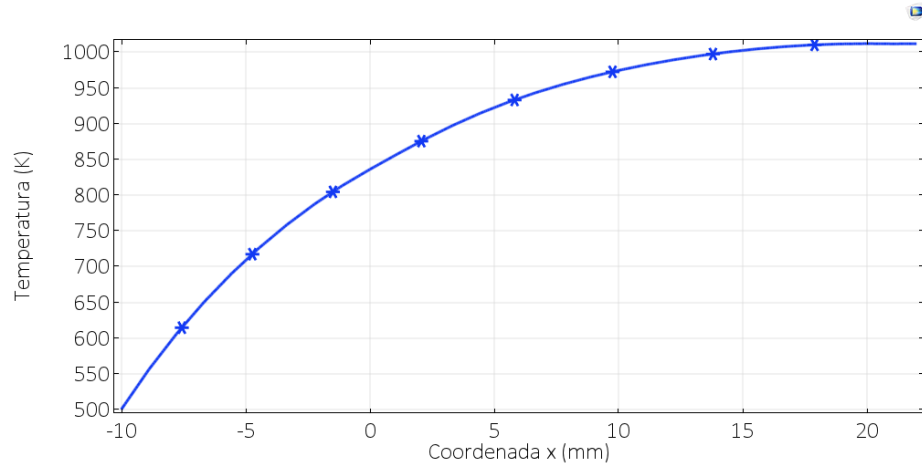


Figura 4.46. Gráfico de la temperatura sobre una línea de corte a través del canal. Modelo con calentamiento por hilo de cobre.

Tal y como se puede observar en Fig. 4.45 y Fig. 4.46, hay una gran diferencia en cómo está distribuida la temperatura dentro del canal. Gracias a esta diferencia se consigue que las concentraciones de las diferentes especies sean distintas entre los dos sistemas.

A continuación, se muestran dos figuras comparativas entre el sistema sin calor externo con una temperatura de entrada de 1.100 K y el sistema con calor externo con una potencia calorífica de 0,01 W.

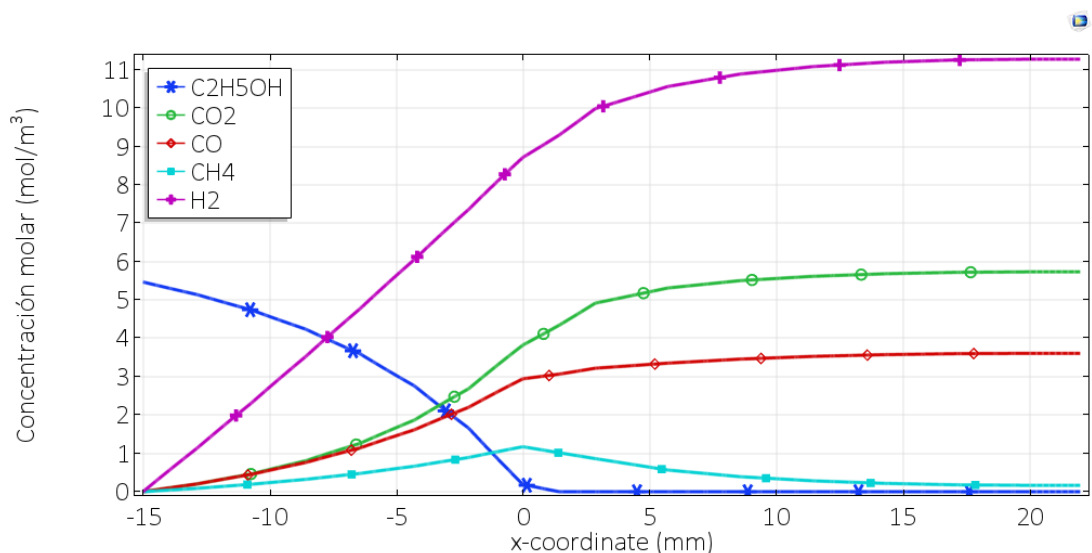


Figura 4.47. Concentraciones molares de cada especie a lo largo de una línea de corte a través del canal. Temperatura de entrada 1.100 K y sin fuente de calor externa.

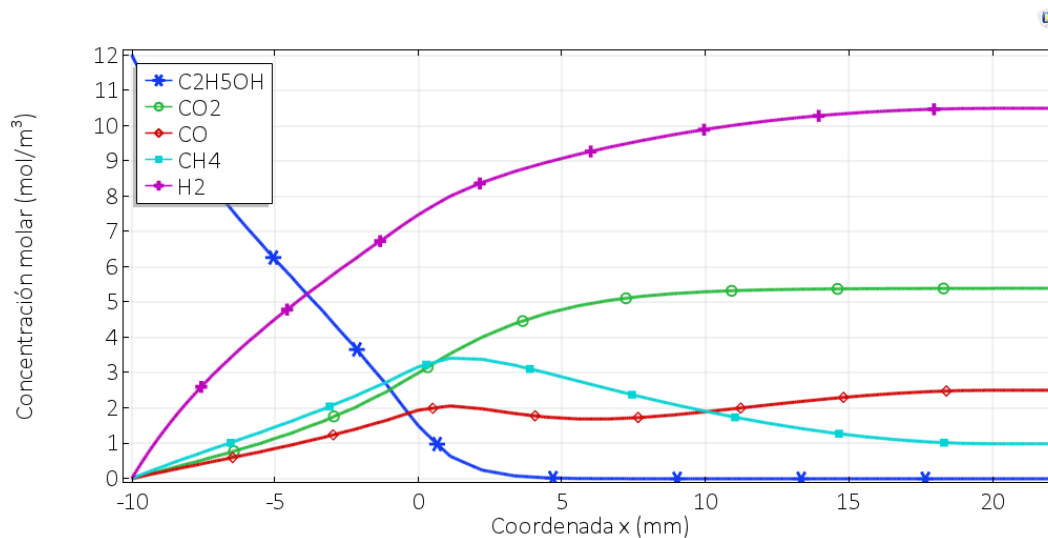


Figura 4.48. Concentraciones molares de cada especie a lo largo de una línea de corte a través del canal. Fuente de calor externa de 0,01 W.

Tanto en Fig. 4.47 y Fig. 4.48 se descompone el 100 % del etanol y aproximadamente se genera la misma cantidad de hidrógeno en la salida del canal. Sin embargo, las cinéticas de las reacciones son ligeramente diferentes.

Por un lado, en Fig. 4.47 el metano generado por la descomposición del etanol es rápidamente consumido por las reacciones de metanación (ya que la temperatura es muy alta). Lo que provoca un aumento de monóxido y dióxido de carbono.

Y, por otro lado, en Fig. 4.48 se produce mucho más metano al inicio (ya que la temperatura es baja) por lo que el monóxido de carbono aparece en menor cantidad. Más tarde al aumentar la temperatura el metano se consume consiguiendo prácticamente la misma cantidad de hidrógeno generado.

No obstante, este sistema mejoraría la vida útil del catalizador puesto que a menor monóxido de carbono que circule por él menor será el envenenamiento.

También cabe mencionar que se debería estudiar el impacto de los hilos de cobre sobre la temperatura del reformador ya que el cobre es un buen conductor térmico por lo que podría absorber el calor de la entrada y repartirlo de una manera homogénea para cada canal.

Finalmente, para mejorar el rendimiento del reformado, se podría hacer una extracción térmica de los gases de salida para pre-calentar el etanol y agua de entrada. De esta manera la temperatura de los gases de salida sería más baja y la de los gases de entrada más alta.

4.2.7. Creación de App

COMSOL permite la creación de Apps con su herramienta *Application Builder*.

Una App permite a un usuario que no esté familiarizado con ningún software de simulación poder realizar simulaciones de manera muy sencilla.

Las Apps muestran en pantalla un menú con diferentes opciones para realizar la simulación, botones para generar geometrías, mallados e iniciar una simulación y finalmente muestran los gráficos de los resultados y también, si se requiere, los valores de la simulación.

En este caso se ha creado una App en la que sólo se pueden modificar algunos parámetros de entrada (temperatura de trabajo, fracción molar etanol de entrada, flujo másico y presión del sistema). De esta manera el usuario final puede llegar a simular el reformador y ver de manera directa los resultados que quiera visualizar.

Esta App se puede alojar directamente en una página web y la simulación es ejecutada en un servidor dedicado, por lo que el usuario final no necesita disponer de ningún tipo de software especializado.

A continuación, se muestra una captura de pantalla de la App realizada. (En anexos se muestran los pasos seguidos para su realización)

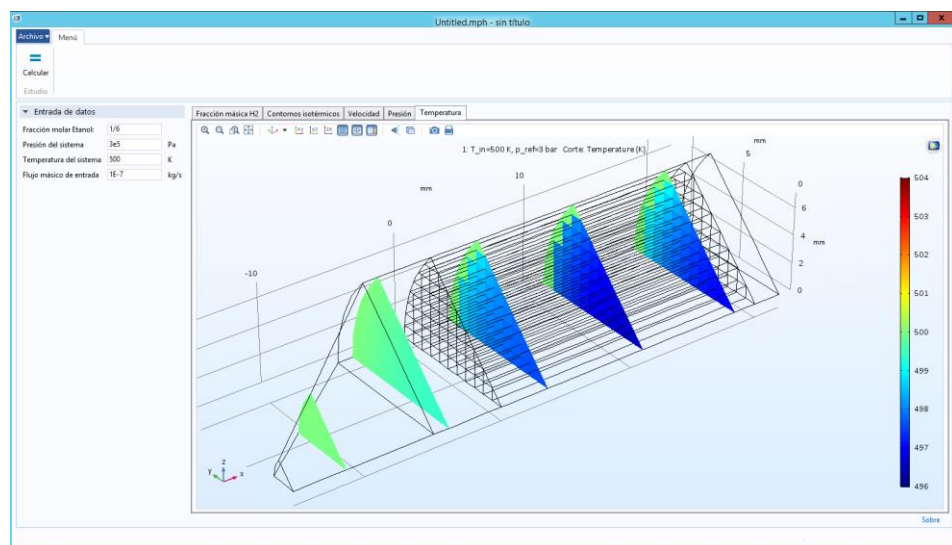


Figura 4.49. Captura de pantalla de la APP creada con COMSOL Multiphysics.

5. Análisis del impacto ambiental

Para que el reformado de hidrógeno sea viable este debería de generar más energía que la que se ha consumido en su producción.

Para ello se ha evaluado cual es el consumo energético para la producción de bioetanol a partir de maíz.

CULTIVO (1 ha)			kcal/ha	CO ₂ (kg/ha)
Semillas para la siembra del cultivo (kg/ha)	(a)	21,00	48.197,9	14
Maquinaria pesada (kg/ha/año)	(b)	41,56	374.000	112
Fertilizantes:				
Nitrógeno (kg/ha)		147,80	1.875.405	563
Fósforo (kg/ha)		56,10	127.100	38
Potasio (kg/ha)		75,59	150.135	45
Cal viva (kg/ha)		370,80	146.481	401
Herbicidas (kg/ha)		3,11	220.431	66
Pesticidas (kg/ha)		0,42	30.105	9
Transporte de materiales (kg)	(c)	9.778,32	215.436	65
Trabajo Personal (horas/ha/año)	(d)	11,40	483.092	145
Irrigación (mm) (e)	(e)	80,00	320.000	96
Combustibles:				
Gasoil (l/ha)		88,00	814.303	244
Gasolina (l/ha)		40,00	340.723	102
TOTAL cultivo:			5.145.408	1.901,0
Rendimiento del cultivo (kg de maíz/ha):			8976	
Producción (l de etanol/kg de maíz):			0,35	
Producción de etanol (l de etanol/ha):			3141	

PROCESADO INDUSTRIAL (1000 litros):			kcal/1000 l	CO ₂ (kg/1000 l)
Grano para producir 1000 l de etanol (kg)		2.857		
Transporte:				
Peso de grano y etanol final (kg)		3.857		
Distancia de transporte en camión (km)		500	424.903	127
Transporte en barco (solo el etanol) (km)	(f)	3.000	260.220	78
Planta de producción (kcal/l de etanol)	(g)	7,0	6.984	2
Agua (15 l/l de etanol) (litros)	(h)	15.000	6.000	2
Destilación del etanol (litros)	(i)	16.000	1.430.793	429
Concentración al 99.5% (kcal/l)	(j)	9	9.000	3
Electricidad (kwh)	(k)	100	259.200	78
Depuración de aguas residuales (kg de DBO)	(l)	135	1.399.680	420
TOTAL procesado industrial:			3.796.780	1.139
TOTAL GENERAL (kcal/1000 l de etanol):			5.434.702	1.744

Figura 5.1. Consumo energético de la producción de etanol a partir de maíz (Fuente: [2]).

De Fig. 5.1 se puede extraer el valor de un consumo energético de 28,82 MJ/kg de etanol.

Por otro lado, si el hidrógeno producido se utiliza para combustión se obtienen 120 MJ/kg de hidrógeno [4].

A partir de los datos anteriores, poderes caloríficos, masas molares y rendimientos se deduce la siguiente ecuación:

$$m_{\text{hidrógeno}} = m_{\text{etanol}} \cdot 0,02188 \cdot \eta \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Dónde m_{etanol} son los kg de etanol, $m_{\text{hidrógeno}}$ los kg de hidrógeno y η es el rendimiento de hidrógeno producido a partir del reformador, teniendo un valor comprendido entre 0 y 6. El rendimiento se calcula a partir de (Ec. 5.2).

$$\eta = \frac{\text{Producción moles hidrógeno}}{\text{Consumo moles etanol}} \quad (\text{Ec. 5.2})$$

Y de (Ec. 5.2) se obtiene la energía generada por el hidrógeno:

$$E_{\text{hidrógeno}} = m_{\text{etanol}} \cdot 2,6255 \cdot \eta \quad (\text{Ec. 5.3})$$

Dónde $E_{\text{hidrógeno}}$ es la energía producida por el hidrógeno en MJ.

A partir de (Ec. 5.3) se puede calcular el rendimiento máximo energético teórico, suponiendo que el reformado de hidrógeno no consumiera energía.

El rendimiento energético se calcula siguiendo (Ec. 5.4):

$$\eta_{\text{energético}} = \frac{E_{\text{hidrógeno producida}}}{E_{\text{etanol consumida}}} \quad (\text{Ec. 5.4})$$

Sabiendo que el rendimiento máximo teórico de hidrógeno producido por mol de etanol consumido es de 6 (Ecuación 2.1) se puede obtener el rendimiento energético máximo sin contar la energía consumida en el proceso de reformado. El valor es del 55 %.

A continuación, se realiza una simulación para calcular la energía consumida en el proceso de reformado para obtener un rendimiento energético más realista.

Se ha realizado una simulación con una condición de contorno en la pared externa de una potencia fija a 0,12 W (0,96 W para todo el reformador) y en la entrada del reformador los gases están a 500 K. La simulación se ha realizado a una presión de 3 bares, una fracción molar de etanol de 1/6 y un caudal másico de entrada de 1,07E-7 kg/s.

Se ha obtenido un rendimiento hidrógeno-etanol de 2,7 (Ec. 5.2), un flujo másico de entrada de etanol de 2,9E-7 kg/s (para todo el reformador) y un flujo másico de hidrógeno de 3,43E-8 kg/s. En total se necesitan 3,31 MJ por cada kilogramo de etanol consumido.

A esta energía hay que añadir la energía consumida por la bomba que mueve el fluido y el aporte energético extra para calentar el agua y etanol hasta los 500 K.

No obstante, se podría mejorar este proceso utilizando energía calorífica que tienen los gases de salida para precalentar el agua y etanol de la entrada, ya que los gases de salida tienen una temperatura de 1.000 K.

Teniendo en cuenta esto último se puede aproximar que toda la energía del reformado de hidrógeno es la mencionada anteriormente (3,31 MJ/kg), por lo que el rendimiento global energético de la producción de hidrógeno es del 44,17 %. Si no se tiene en cuenta el consumo energético de la producción de bioetanol se consigue un rendimiento de 428,8 %.

Se producen 4,12 W de energía, se consumen 0,96 W sólo en el reformado y 8,36 W en el proceso de producción de bioetanol.

El rendimiento es bajo, pero hay que tener en cuenta que se puede obtener en el momento y lugar en el que se va a usar el hidrógeno. Ya que transportar hidrógeno es mucho más caro e inseguro que transportar etanol.

En cuanto a las emisiones de CO₂ al tratarse de un ciclo cerrado todo el dióxido de carbono que ha absorbido la planta luego es liberado en la producción de hidrógeno. Por lo que el balance es neto.

Conclusiones

Primero de todo, en cuanto al apartado de las simulaciones, se ha podido realizar un modelado tridimensional que refleja perfectamente el comportamiento de un reformador de etanol con vapor de agua con un pequeño margen de error.

Gracias a este modelo se ha podido estudiar en más detalle cómo afecta al reformador la temperatura de trabajo, velocidad de entrada y fracción molar. Pudiendo así crear un modelo que optimiza la producción de hidrógeno a partir de ciertas restricciones.

Además, se ha podido realizar una propuesta de mejora térmica del reformador mediante hilos de cobre. Esta propuesta sería interesante analizarla detalladamente para un futuro trabajo, ya que podría mejorar enormemente el rendimiento de los reformadores.

En cuanto a las cinéticas de las reacciones, se ha podido concluir que las 4 reacciones que se proponen en el artículo describen perfectamente el comportamiento del reformador. No obstante, en las condiciones dónde se deberían de comenzar a activarse las reacciones de metanación varían ligeramente las simuladas con las experimentales. Por lo que quizá añadiendo más reacciones parásitas que tienen lugar se pueda atenuar este problema.

También, se ha podido realizar una App del modelado tridimensional del reformador por lo que podrá ayudar a investigadores y empresas a tener una solución simulada antes de realizar la experimentación.

Finalmente, de cara a futuros proyectos, se podría realizar la implementación de un controlador PID ya que si se realizan estudios temporales se puede averiguar las constantes de tiempo del reformador para cada cambio de variable.

Presupuesto

Costes computacionales

Se han realizado diferentes simulaciones como la calibración de los valores pre-exponenciales de la ecuación de Arrhenius para cada una de las reacciones, comprobación de las reacciones y de CFD, comparación con los resultados experimentales y de optimización.

En la siguiente tabla se muestran los tiempos de simulación para cada tipo.

	Calibración	Comprobación	Comparación	Optimización	Total
Tiempo [horas]	400	14	5	24	443

Figura P1. Tiempos de simulación.

Presupuesto

En la siguiente tabla se muestra el presupuesto estimado del proyecto.

	Unidad	€/Unidad	Horas	€/hora	Total €
Ingeniería	-	-	600	20	12.000
Costes clúster	-	-	443	0,15	66,45
COMSOL Multiphysics	4	2.000	-	-	8.000
Total					20.066,45

Figura P2. Presupuesto estimado del proyecto.

Se han utilizado 3 módulos de COMSOL a parte del programa básico (CFD, química y optimización). Aproximadamente cada módulo tiene un coste de 2.000 €.

Bibliografía

Referencias

1. E. López, J. Llorca, N. J. Divins, A. Anzola, S. Schbib, D. Borio, "Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Generation over Structured Analysis". International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013): 4418-4428.
 2. Carlos A. Gracia "Biocombustibles: ¿energía o alimento? Capítulo 4. Bioetanol" última modificación mayo 2015. Consultado marzo 2017.
http://www.ub.edu/ecologia/carlos.gracia/PublicacionesPDF/Cap%C3%ADtulo%204_Bioetanol.pdf
 3. "Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications", San Diego Mechanism web page, Mechanical and Aerospace Engineering (Combustion Research), University of California at San Diego. Documentos THERM 2016-08-15 y TRANS 2016-08-15. Última modificación diciembre 2016. Consultado enero 2017.
<http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
 4. Asociación Española del Hidrógeno "Los números del hidrógeno" Consultado marzo 2017.
http://www.aeh2.org/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=44&Itemid=41&lang=es
 5. Statistical review of world energy BP. Consultado marzo 2017.
<http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/primary-energy.html>
 6. The future of the hydrogen economy: bright or bleak. Última modificación 28 octubre 2014. Consultado marzo 2017.
http://www.oilcrash.com/articles/h2_eco.htm
 7. Florida solar energy center. Hydrogen Basics – Production. Consultado marzo 2017.
<http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production.htm>
 8. U.S. department of energy. Hydrogen production: electrolysis. Consultado marzo 2017.
<https://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis>
 9. Renewable fuels association. Industry statistics. World fuel ethanol production. Consultado marzo 2017.
<http://www.ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/>
 10. Arturo J. Vizcaíno Madríguez, "Producción de Hidrógeno por Reformado de Etanol con Vapor Empleando Catalizadores de Cu-Ni Soportados" (PhD diss., Universidad Rey Juan Carlos, 2007).
- Sergi Rosell Bochaca "Modelling and simulation of a microreactor for ethanol steam reforming" (TFG, Universidad Politècnica de Catalunya, 2014).

Bibliografía consultada

Sergi Rosell Bochaca *“Modelling and simulation of a microreactor for ethanol steam reforming”* (TFG, *Universitat Politècnica de Catalunya*, 2014).

COMSOL. 2016. “COMSOL Multiphysics versión 5.2a Documentación.”.

Cengel, Y. A; Boles, M.A.: *Termodinámica*, 8ª Edición Mc Graw-Hill, 2015.

H. Scott Fogler: *Essentials of chemical reaction engineering*, Pearson, 2011.

Rifkin, Jeremy: *La economía del hidrógeno*, Paidós, 2002.

Petrucci; Herring; Madura; Bissonnette: *Química General*, 10ª Edición Pearson, 2011.

Anexo A

A1. Modelado Geométría

La geometría utilizada se ha creado con COMSOL en los siguientes pasos:

1. Crear Plano de trabajo yz a distancia 0 en x.
2. Dibujar círculo de 45 ° con radio de 10 mm.
3. Dibujar cuadrado de 0,9 mm con posición esquina en las coordenadas 0,0.
4. Insertar matriz y seleccionar cuadrado. Tamaño xw 12 y yw 8.
5. Unión de todos los cuadrados en el interior del círculo.
6. Intersección entre el círculo y los cuadrados internos.
7. Borrar los cuadrados exteriores y se obtiene Fig. A1.

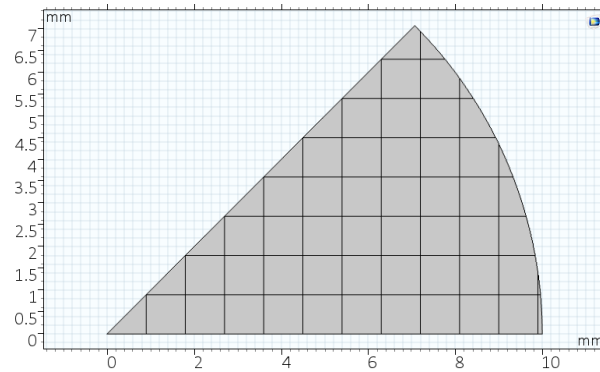


Figura A.1. Concentraciones molares de cada especie a lo largo de una línea.

8. Extruir 20 mm plano de trabajo, Fig. A.2.

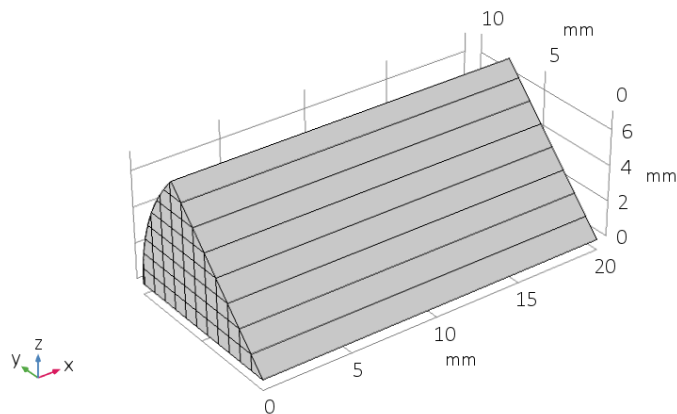


Figura A.2. Plano de trabajo extruido 20 mm.

9. Crear plano de trabajo yz a una distancia de 20 mm.
10. Dibujar círculo de 45 ° y 10 mm de radio.
11. Extruir plano de trabajo 2 mm, Fig. A.3.

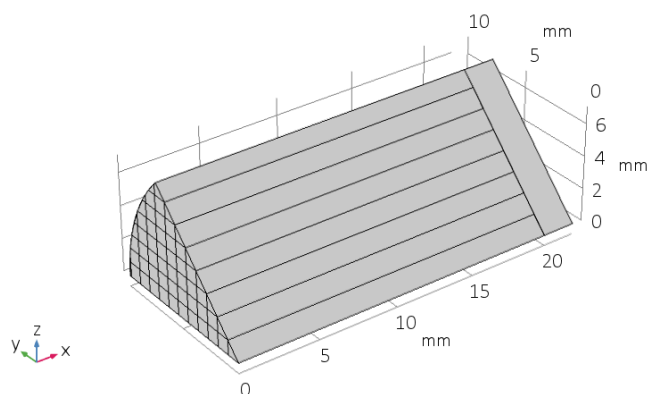


Figura A.3. Plano de trabajo extruido 20 mm.

12. Crear plano de trabajo en las mismas coordenadas que el primer plano de trabajo
13. Extruir en dirección $-x$ 15 mm, Fig. A.4.

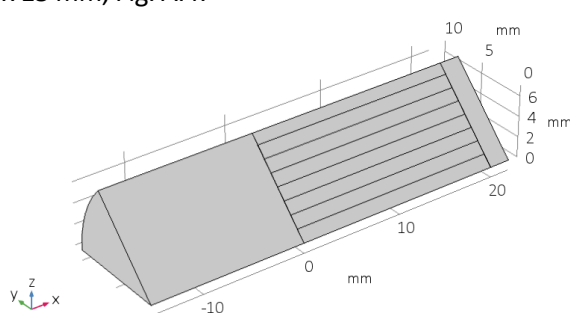


Figura A.4. Plano de trabajo extruido -15 mm.

14. Dibujar cono en eje x con radio inferior de 2 mm, radio superior de 10 mm y altura 10 mm en la posición (-15,0,0)

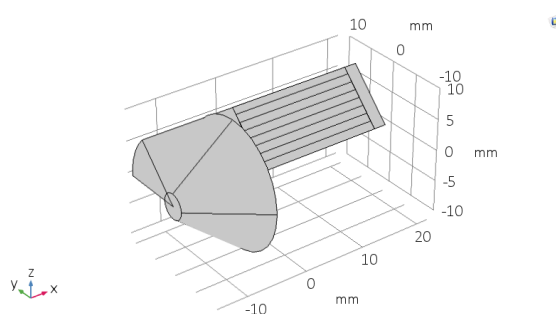


Figura A.5. Microreactor con cono dibujado.

15. Realizar operación de intersección entre cono y la extrusión del círculo anterior, Fig. A.5.

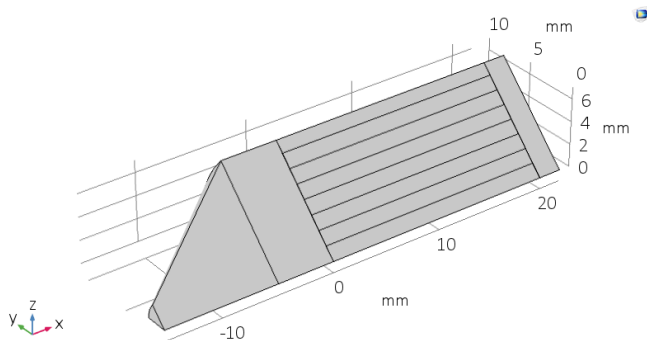


Figura A.5. Intersección entre cono y extrusión.

16. Finalmente, realizar operación de unión de dominios para fusionar los canales estrechos, Fig. A.6.

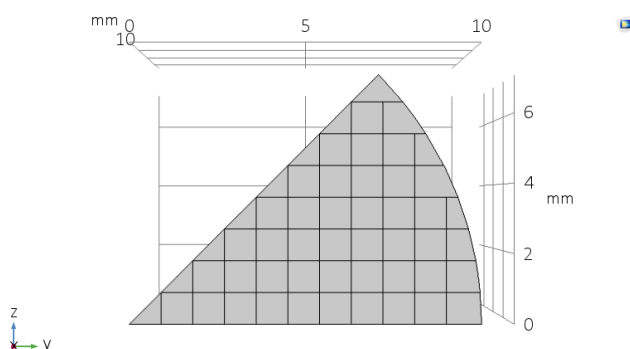


Figura A.6. Geometría final del microreactor.

A2. Modelado App

Se ha creado la App a partir de los siguientes pasos:

- 1 Crear un nuevo formulario y seleccionar los parámetros de entrada temperatura del sistema, presión del sistema y fracción másica etanol. Fig. A.7.

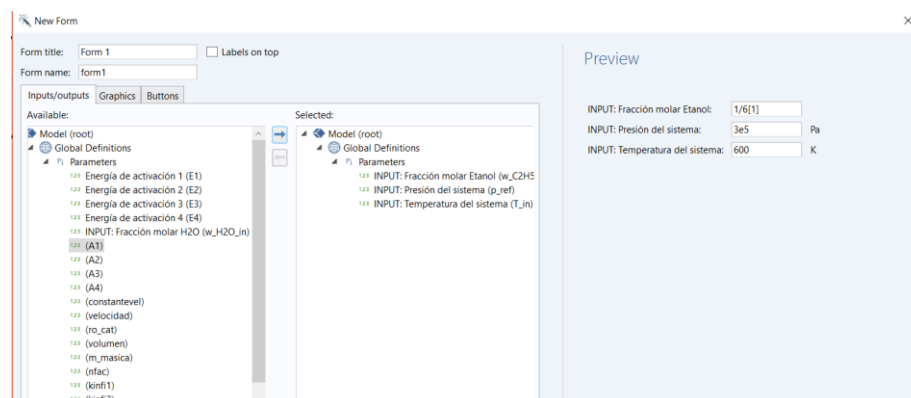


Figura A.7. Ventana de nuevo formulario.

- 2 Una vez creado, insertar objeto, gráfico. Fig. A.8.

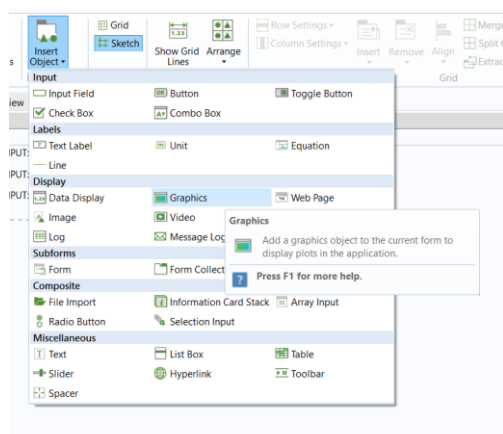


Figura A.8. Ventana inserción de nuevo gráfico.

- 3 Una vez creado, se inserta nuevo botón. Fig. A.9.

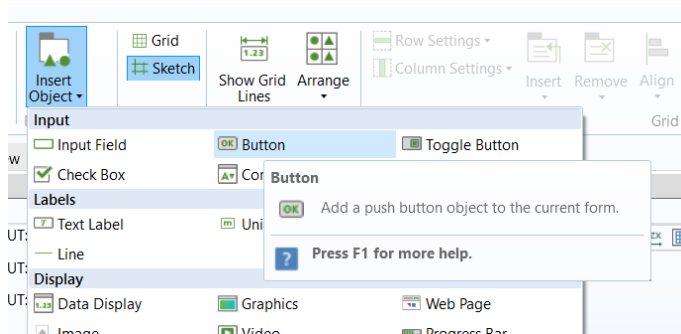


Figura A.9. Ventana inserción de nuevo botón.

- 4 Una vez creado el botón, configurar la pestaña de configuraciones de manera que tenga la función de iniciar el cálculo. Fig A.10.

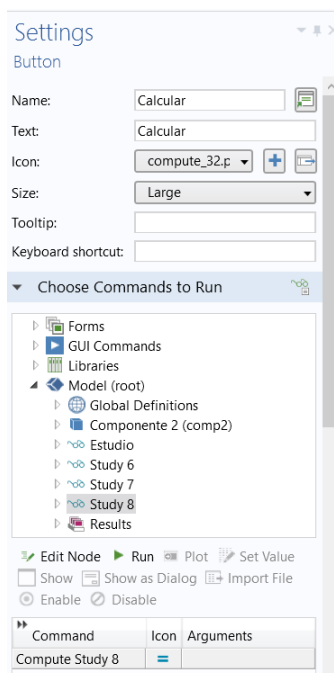


Figura A.10. Ventana configuración botón.

5 En Fig. A.11 se puede visualizar el resultado final.

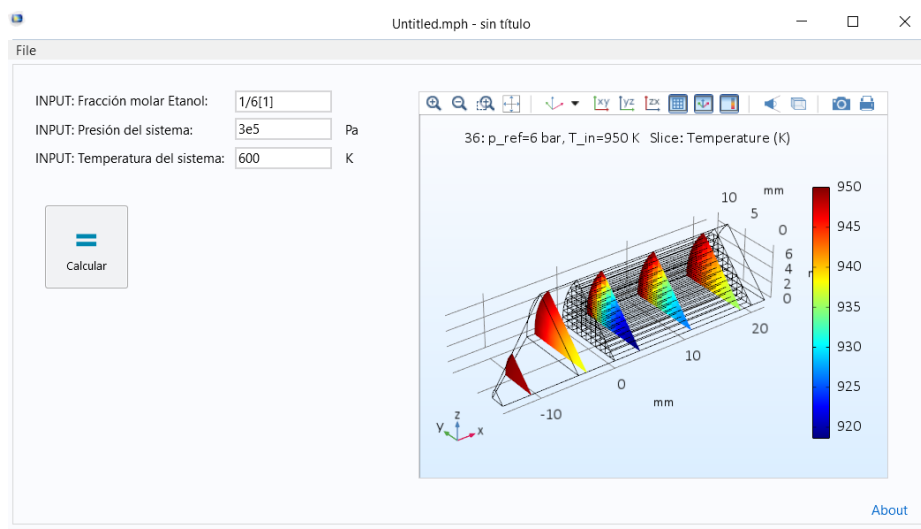


Figura A.11. Resultado final App.

A3. Cálculo número de Reynolds

El número de Reynolds se calcula con la siguiente ecuación:

$$R = \frac{\rho v D}{\mu}$$

Dónde ρ es la densidad del fluido, v es la velocidad media, D es el diámetro de la tubería o la distancia característica y μ es la viscosidad dinámica.

Los canales del fluido tienen una anchura de 0,9x0,9 mm para encontrar el diámetro equivalente se ha aplicado una igualación entre el área del cuadrado y de la circunferencia.

$$c^2 = \pi r^2$$

Dónde c es el valor de la anchura del cuadrado y r es el radio de la circunferencia equivalente.

Se ha obtenido el valor de un diámetro equivalente de 8,1e-7 metros.

Finalmente se muestra en Fig. A.12 el valor del número de Reynolds en el promedio de los canales para todas las condiciones simuladas.

Temperatura (K)	Presión (bar)	Velocidad media (m/s)	Densidad (kg/m ³)	Viscosidad dinámica (Pa·s)	Reynolds
500	1,5	3,30E-03	8,17E-01	1,94E-05	1,41E-01
500	3	1,65E-03	1,63E+00	1,94E-05	1,41E-01
500	4,5	1,10E-03	2,44E+00	1,94E-05	1,41E-01
500	6	8,30E-04	3,25E+00	1,95E-05	1,41E-01
600	1,5	4,15E-03	6,49E-01	2,36E-05	1,16E-01
600	3	2,15E-03	1,25E+00	2,38E-05	1,15E-01
600	4,5	1,47E-03	1,84E+00	2,40E-05	1,14E-01
600	6	1,12E-03	2,41E+00	2,43E-05	1,13E-01
700	1,5	5,58E-03	4,83E-01	2,83E-05	9,66E-02
700	3	2,91E-03	9,26E-01	2,87E-05	9,53E-02
700	4,5	1,95E-03	1,38E+00	2,90E-05	9,44E-02
700	6	1,44E-03	1,87E+00	2,91E-05	9,39E-02
725	1,5	5,95E-03	4,53E-01	2,95E-05	9,28E-02
725	3	3,07E-03	8,77E-01	2,98E-05	9,18E-02
725	4,5	2,04E-03	1,32E+00	3,00E-05	9,12E-02
725	6	1,51E-03	1,79E+00	3,01E-05	9,08E-02
750	1,5	6,29E-03	4,28E-01	3,06E-05	8,95E-02
750	3	3,22E-03	8,37E-01	3,08E-05	8,88E-02
750	4,5	2,12E-03	1,27E+00	3,10E-05	8,84E-02
750	6	1,57E-03	1,72E+00	3,10E-05	8,81E-02
775	1,5	6,60E-03	4,08E-01	3,16E-05	8,66E-02
775	3	3,35E-03	8,04E-01	3,18E-05	8,61E-02
775	4,5	2,21E-03	1,22E+00	3,19E-05	8,58E-02
775	6	1,63E-03	1,65E+00	3,19E-05	8,56E-02
825	1,5	7,15E-03	3,77E-01	3,35E-05	8,17E-02
825	3	3,61E-03	7,46E-01	3,35E-05	8,15E-02
825	4,5	2,40E-03	1,12E+00	3,36E-05	8,14E-02
825	6	1,78E-03	1,51E+00	3,36E-05	8,13E-02
875	1,5	7,66E-03	3,51E-01	3,52E-05	7,76E-02
875	3	3,91E-03	6,89E-01	3,52E-05	7,77E-02
875	4,5	2,62E-03	1,03E+00	3,52E-05	7,77E-02
875	6	1,95E-03	1,38E+00	3,52E-05	7,76E-02
950	1,5	8,55E-03	3,15E-01	3,77E-05	7,26E-02
950	3	4,47E-03	6,02E-01	3,75E-05	7,30E-02
950	4,5	3,02E-03	8,92E-01	3,75E-05	7,30E-02
950	6	2,25E-03	1,20E+00	3,76E-05	7,28E-02

Figura A.12. Tabla de los valores del número de Reynolds para las diferentes simulaciones realizadas.

A4. Resultados

A continuación, se muestran los resultados de las simulaciones realizadas a las presiones de trabajo de 1,5, 3, 4,5, y 6 bares y las temperaturas de 500 K, 600 K, 700 K, 825 K y 925 K.

A4.1 Resultados CFD

Presión 1,5 bares

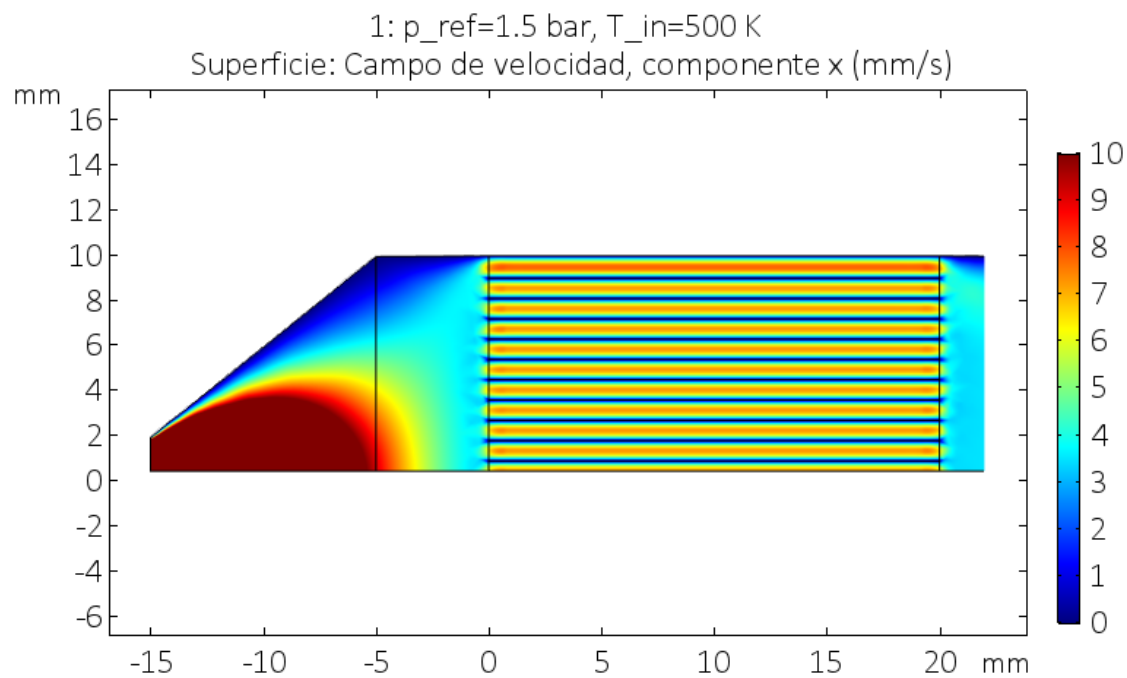


Figura A.13. Campo de velocidades del microreactor. Presión 1,5 bares y Temperatura 500 K.

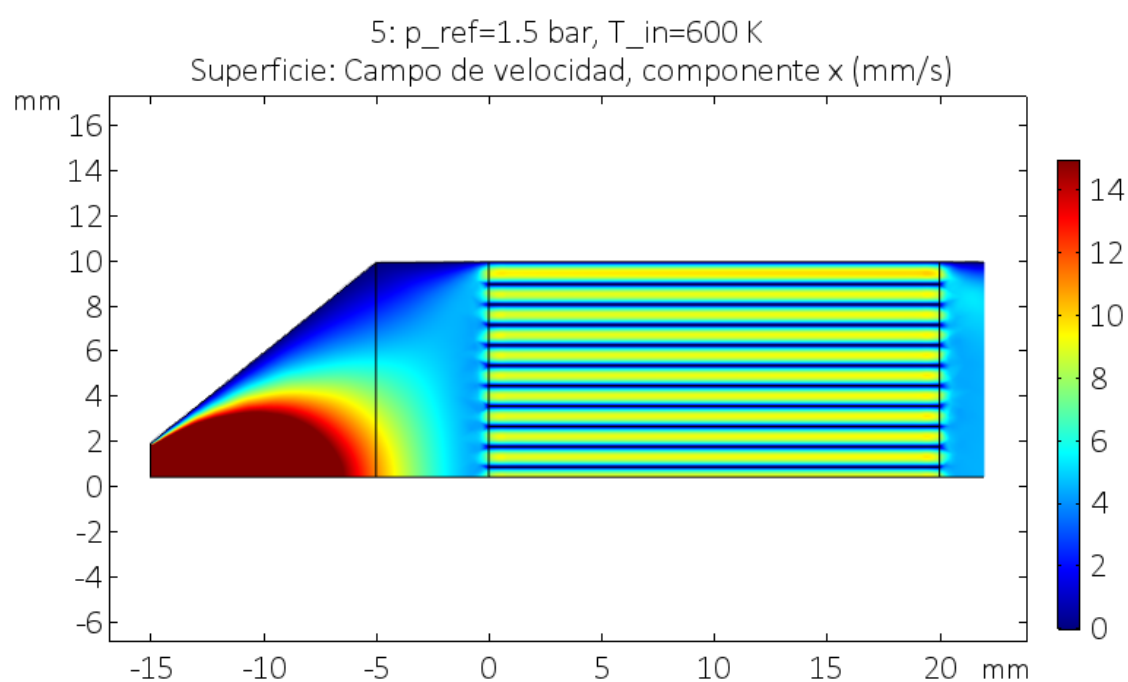


Figura A.14. Campo de velocidades del microreactor. Presión 1,5 bares y Temperatura 600 K.

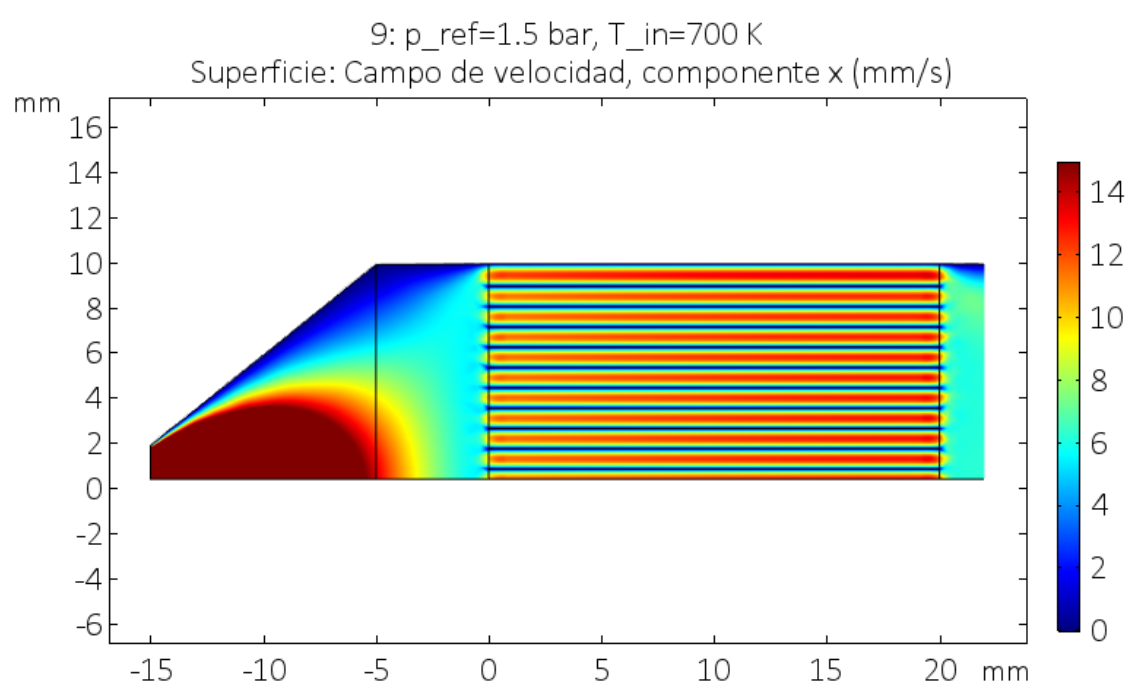


Figura A.15. Campo de velocidades del microreactor. Presión 1,5 bares y Temperatura 700 K.

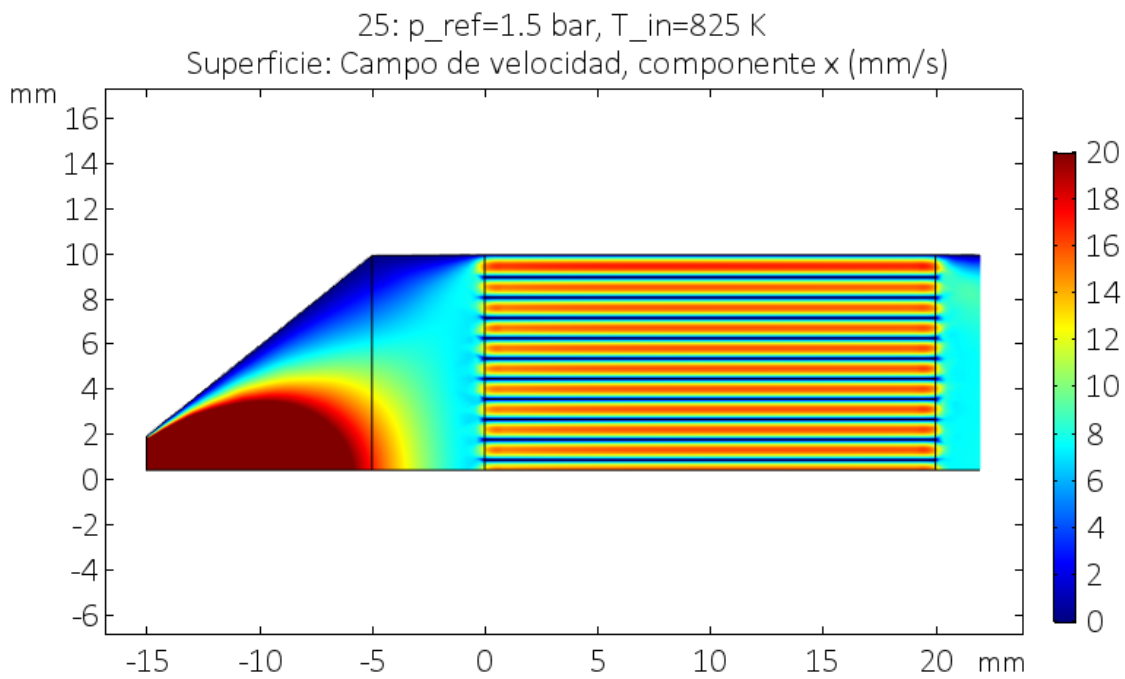


Figura A.16. Campo de velocidades del microreactor. Presión 1,5 bares y Temperatura 800 K.

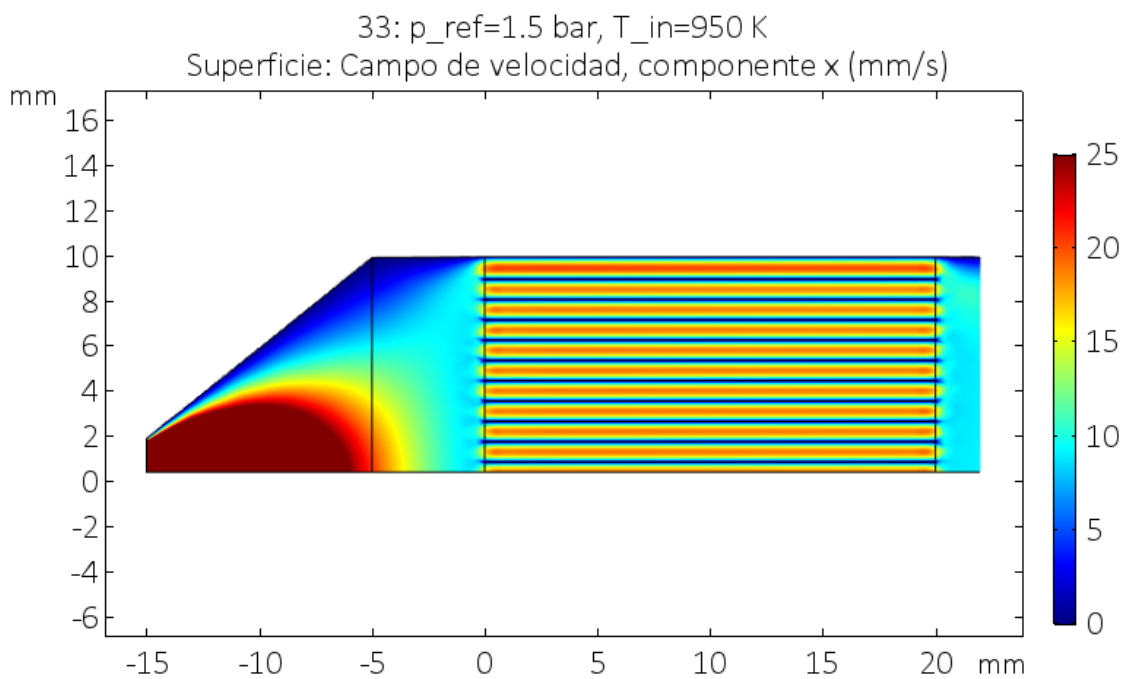
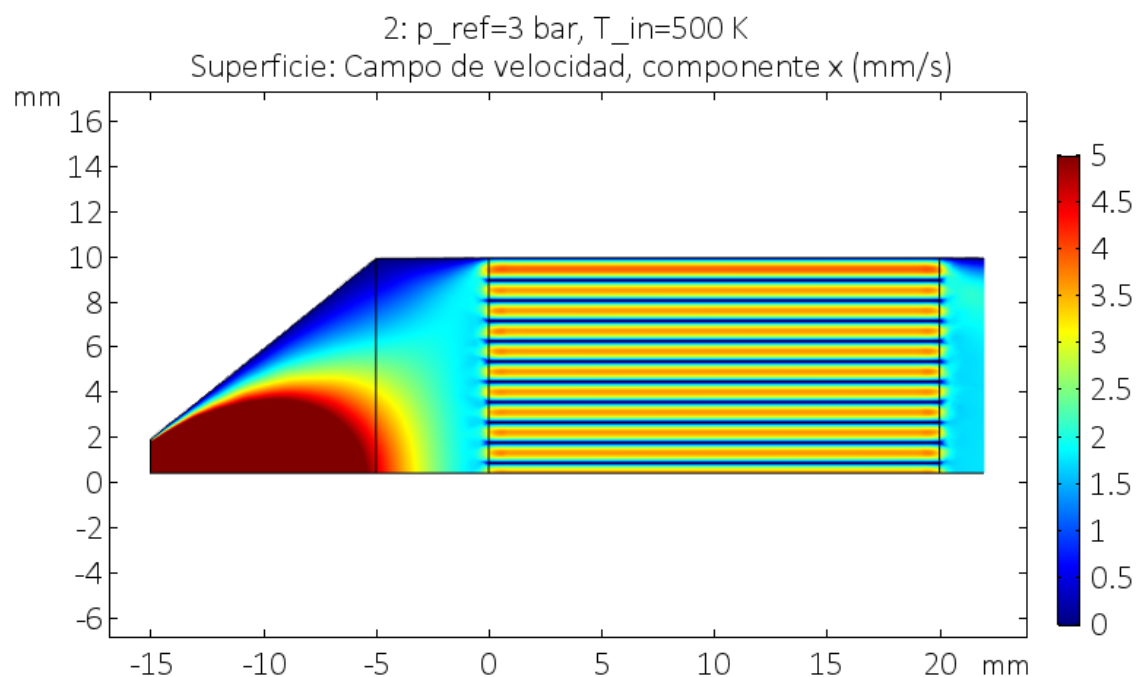
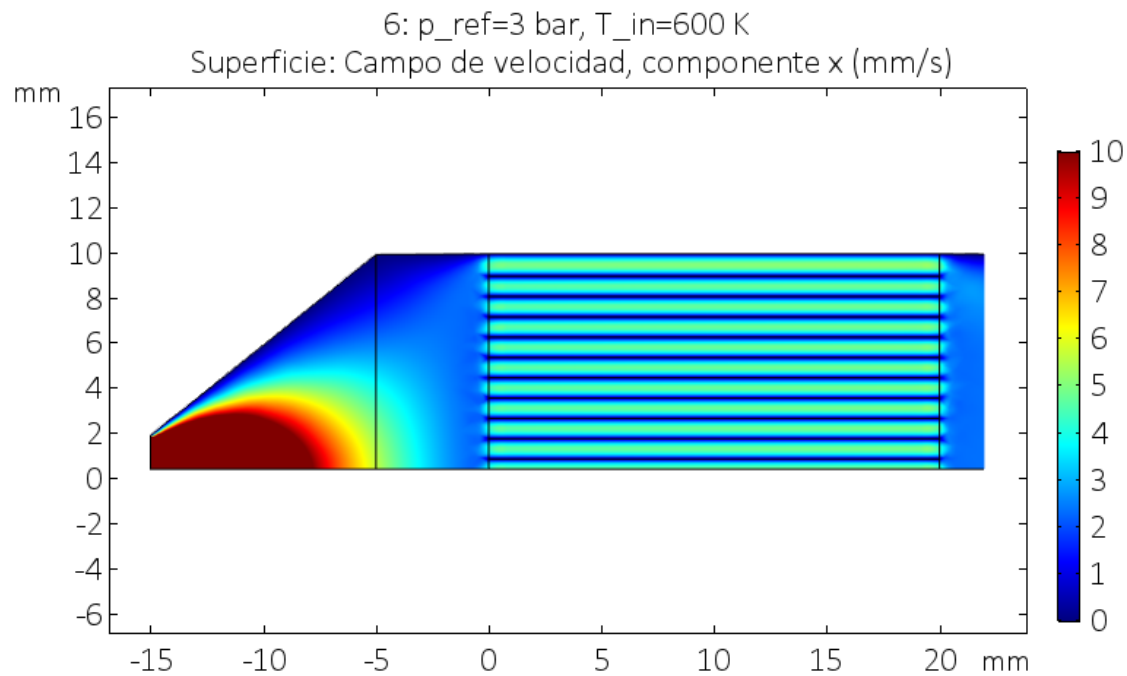


Figura A.17. Campo de velocidades del microreactor. Presión 1,5 bares y Temperatura 950 K.

Presión 3 bares**Figura A.18.** Campo de velocidades del microreactor. Presión 3 bares y Temperatura 500 K.**Figura A.19.** Campo de velocidades del microreactor. Presión 3 bares y Temperatura 600 K.

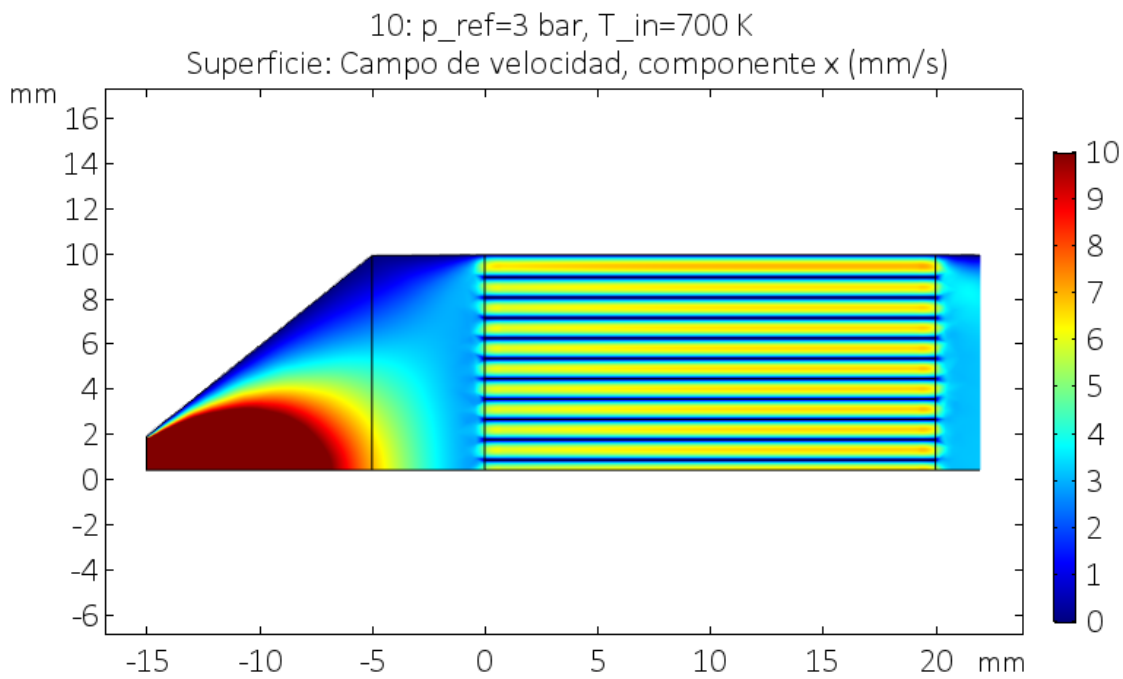


Figura A.20. Campo de velocidades del microreactor. Presión 3 bares y Temperatura 700 K.

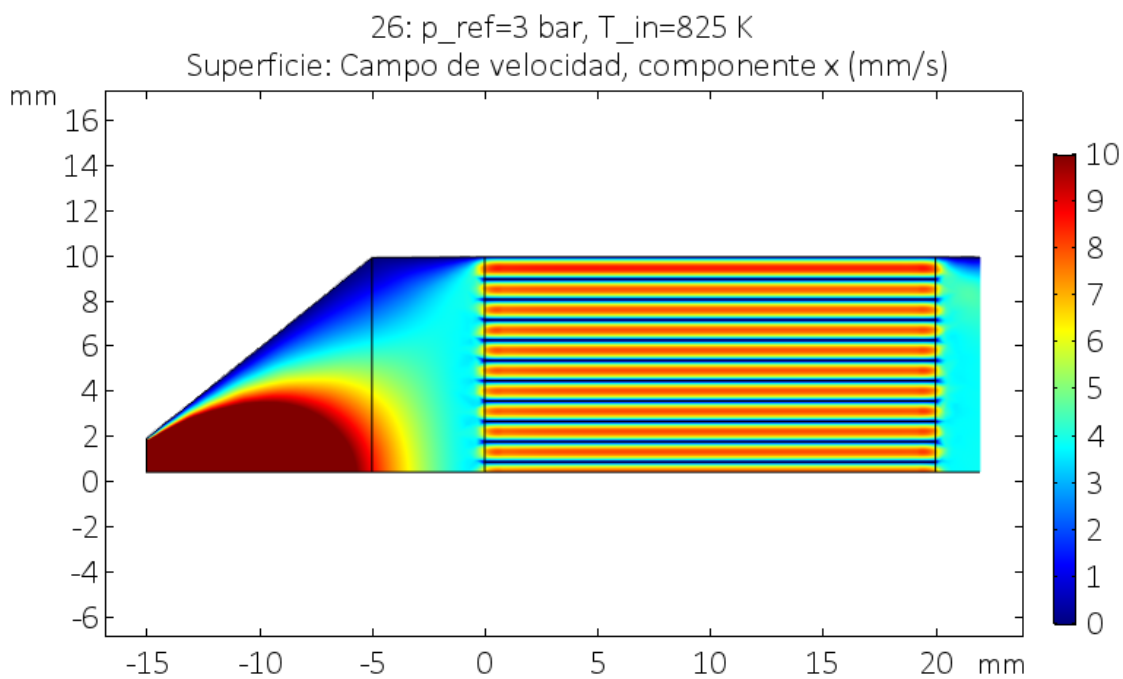


Figura A.21. Campo de velocidades del microreactor. Presión 3 bares y Temperatura 825 K.

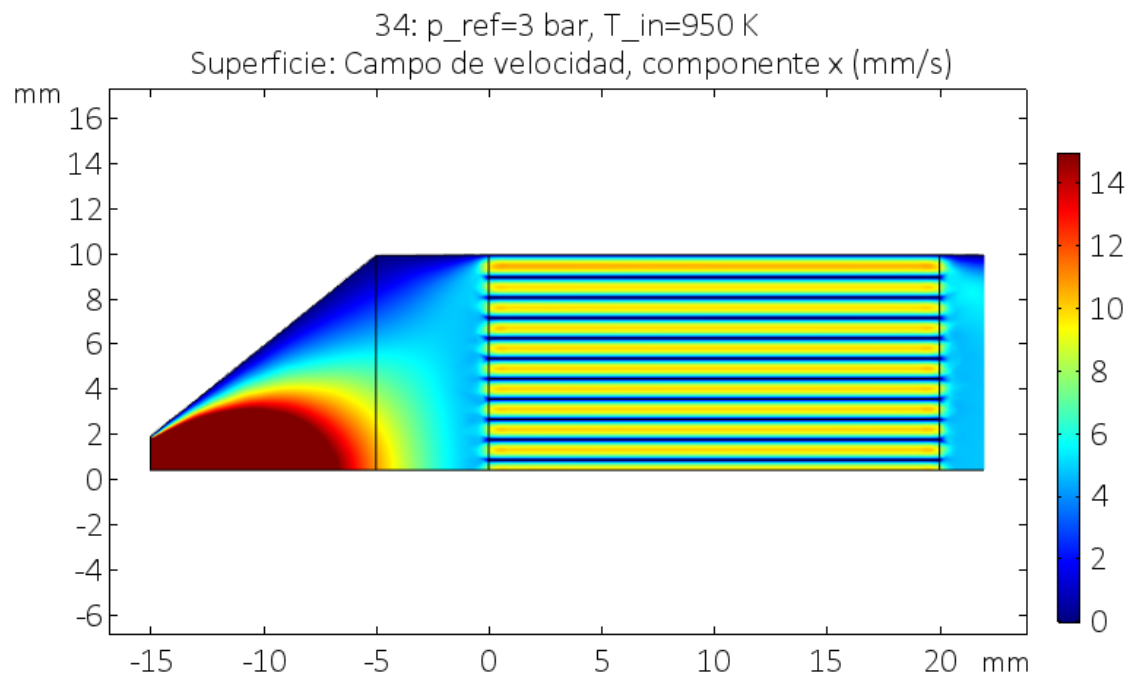


Figura A.22. Campo de velocidades del microreactor. Presión 3 bares y Temperatura 950 K.

Presión 4,5 bares

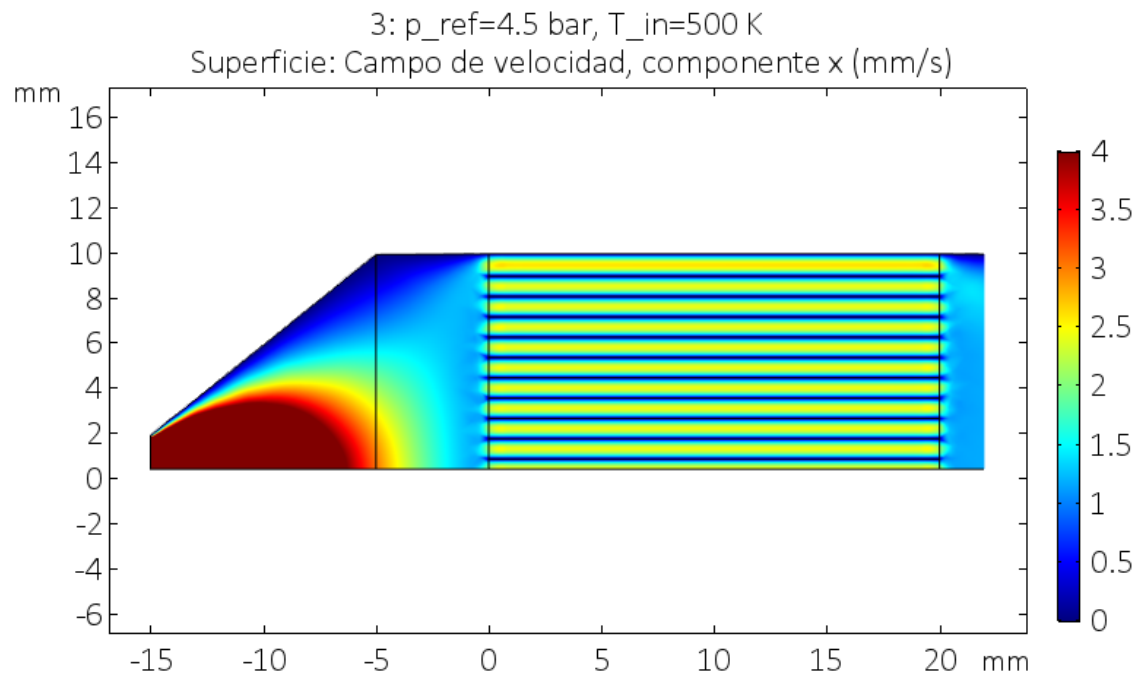


Figura A.23. Campo de velocidades del microreactor. Presión 4,5 bares y Temperatura 500 K.

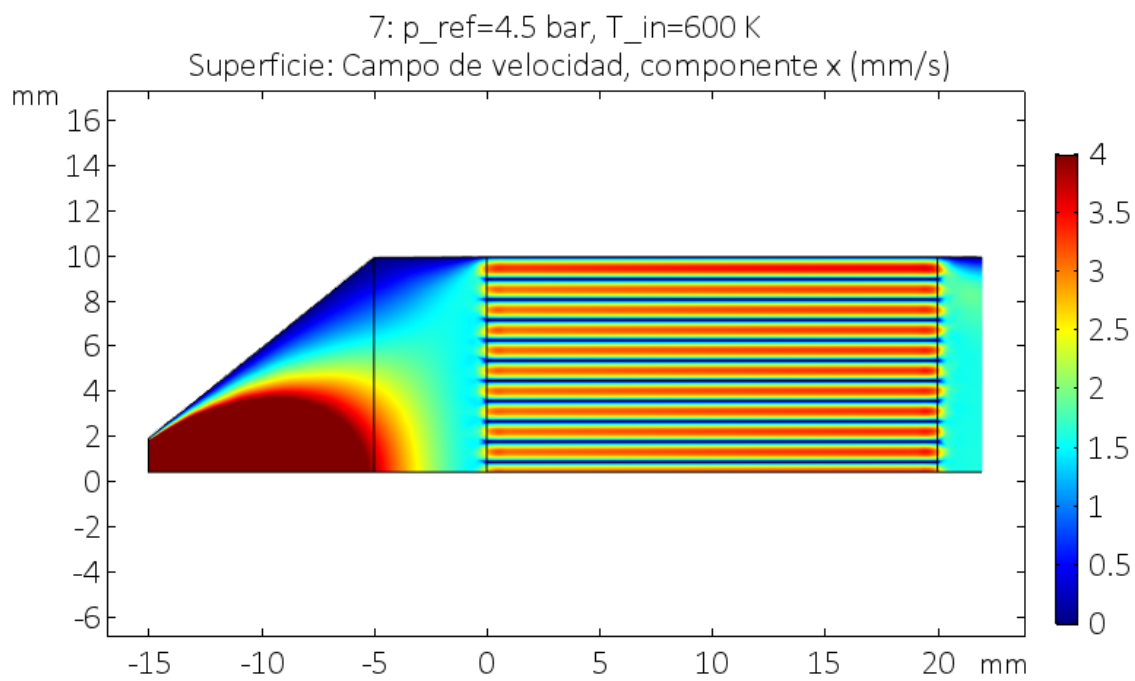


Figura A.24. Campo de velocidades del microreactor. Presión 4,5 bares y Temperatura 600 K.

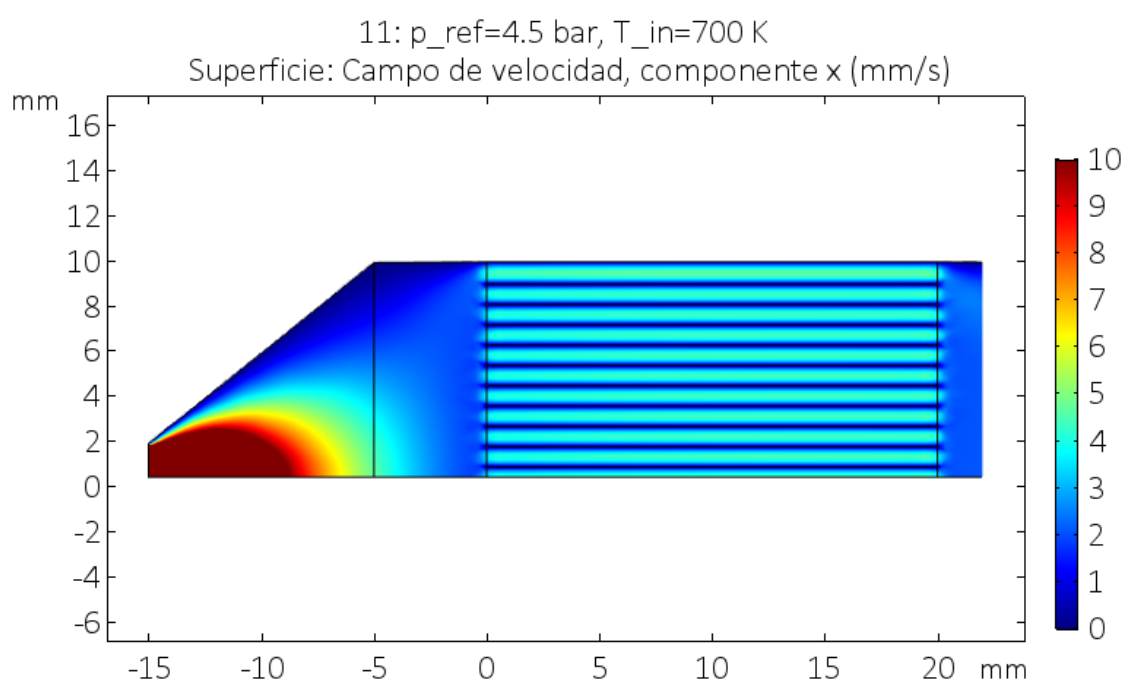


Figura A.25. Campo de velocidades del microreactor. Presión 4,5 bares y Temperatura 700 K.

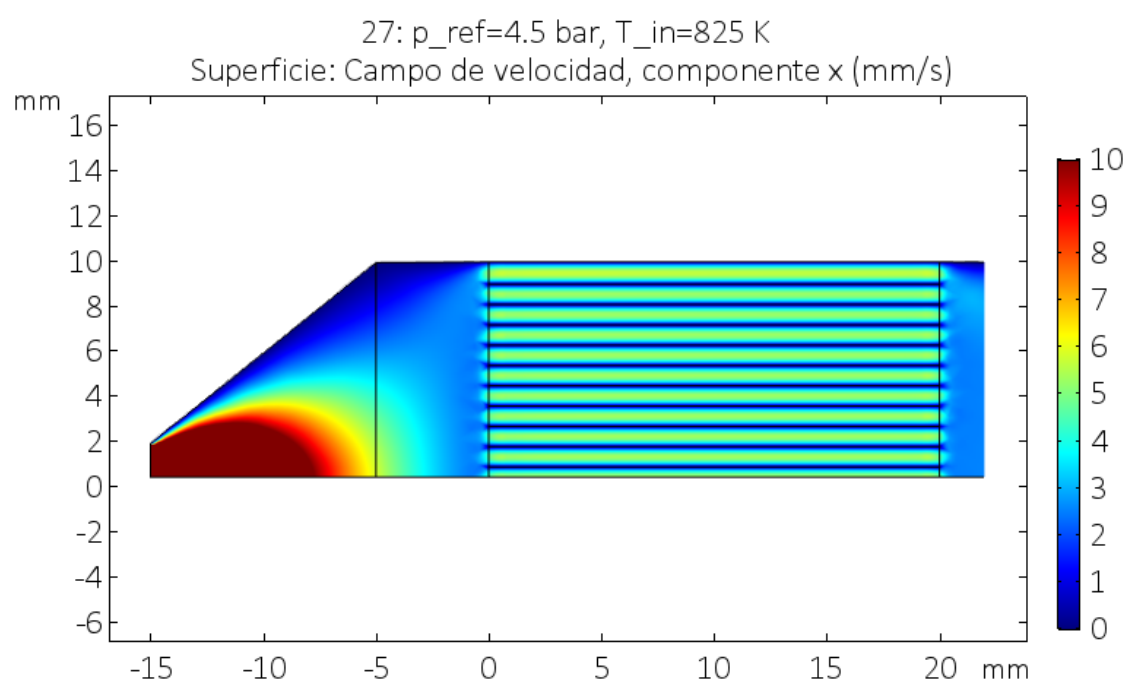


Figura A.26. Campo de velocidades del microreactor. Presión 4,5 bares y Temperatura 825 K.

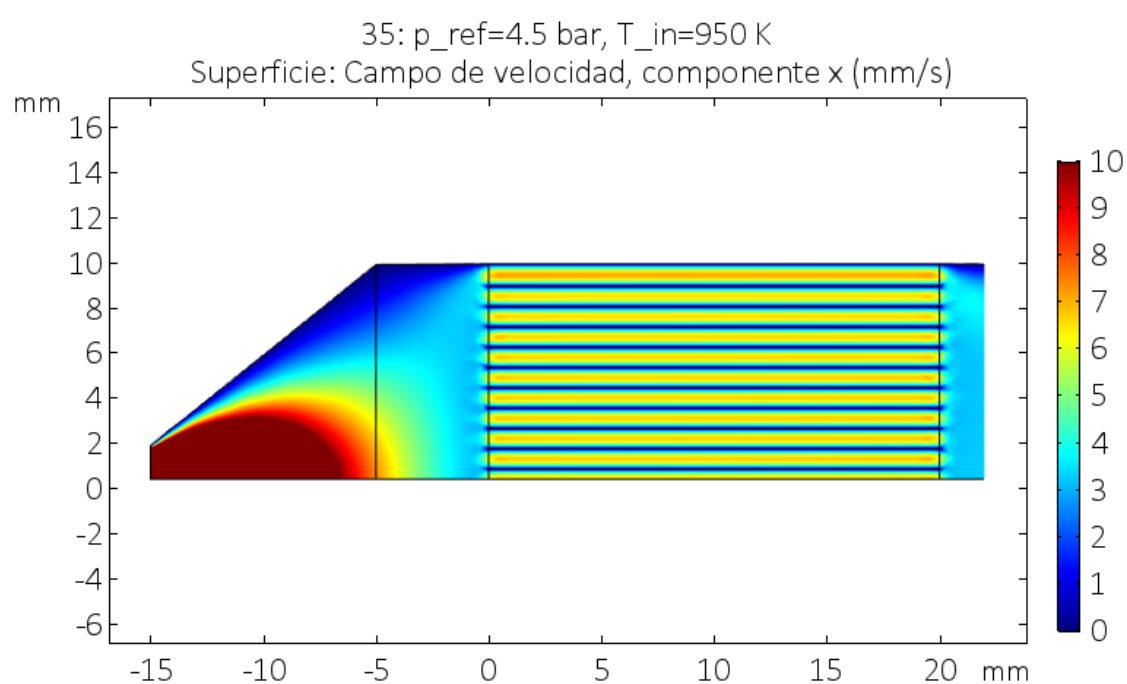


Figura A.27. Campo de velocidades del microreactor. Presión 4,5 bares y Temperatura 950 K.

Presión 6 bares

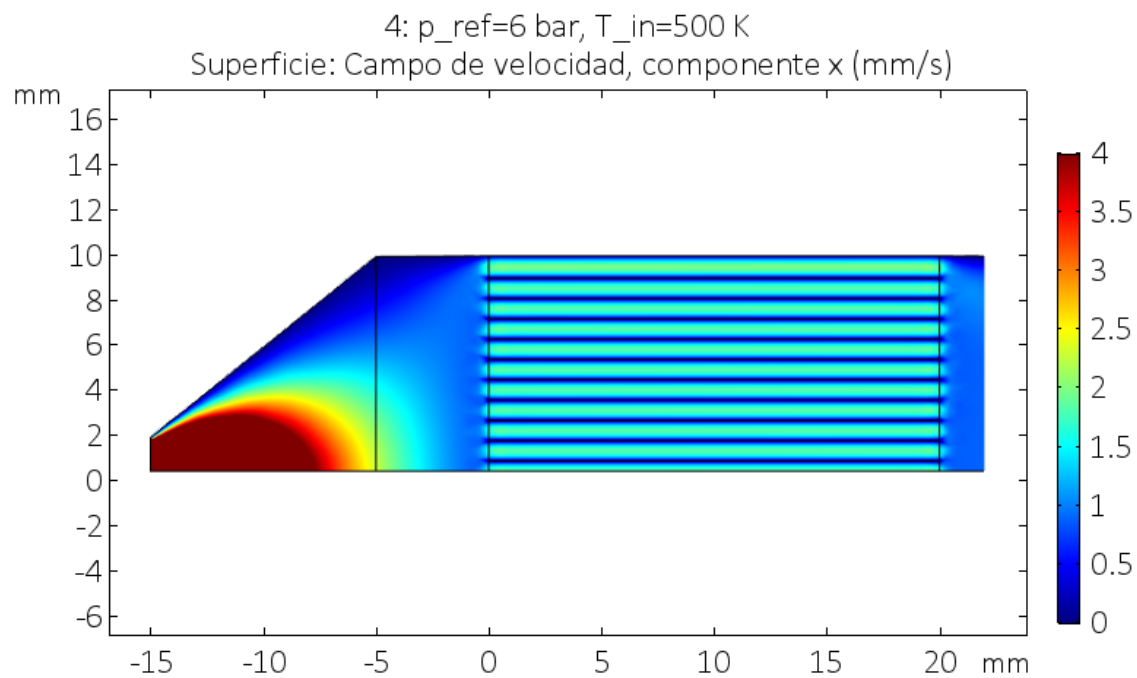


Figura A.28. Campo de velocidades del microreactor. Presión 6 bares y Temperatura 500 K.

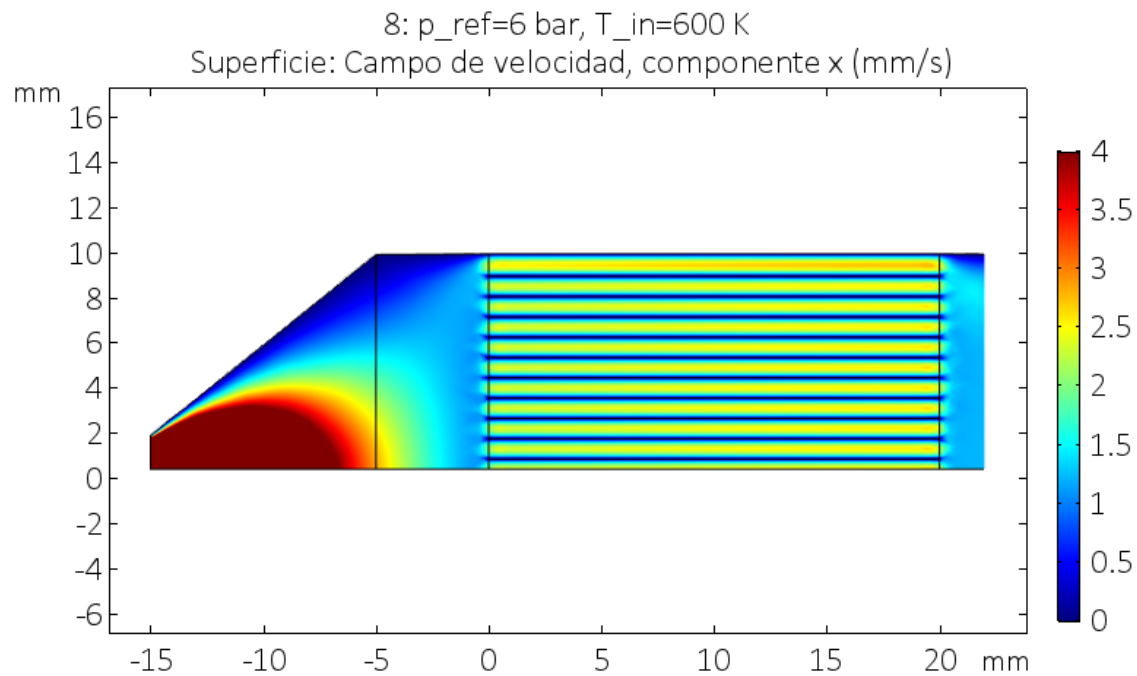


Figura A.29. Campo de velocidades del microreactor. Presión 6 bares y Temperatura 600 K.

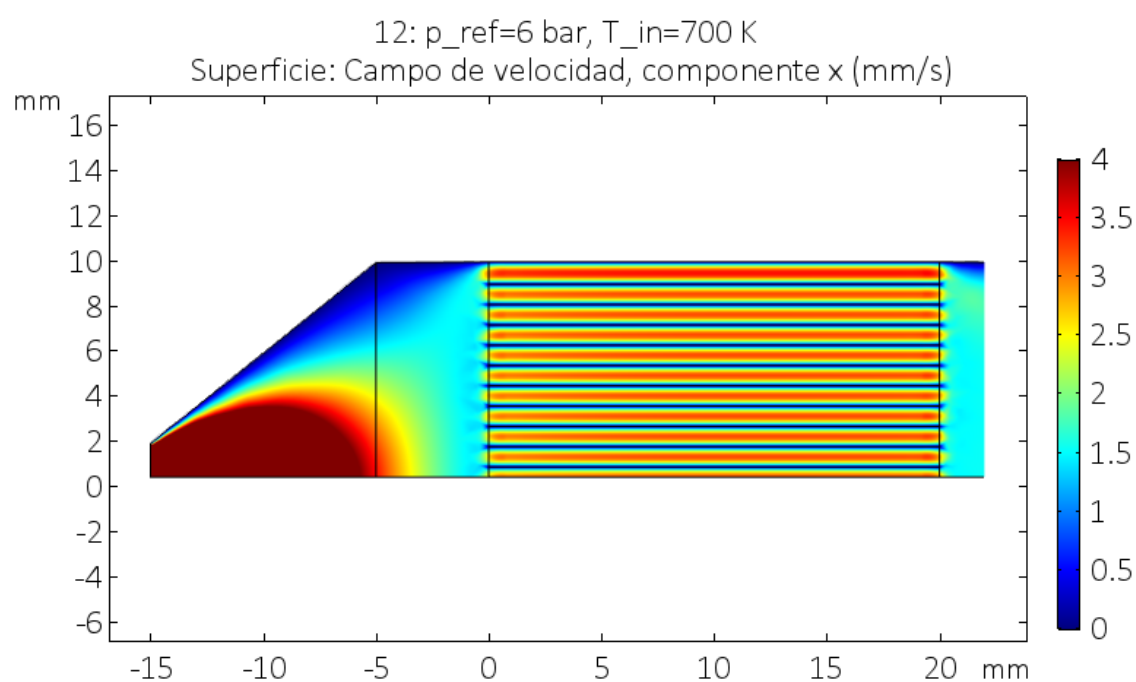


Figura A.30. Campo de velocidades del microreactor. Presión 6 bares y Temperatura 700 K.

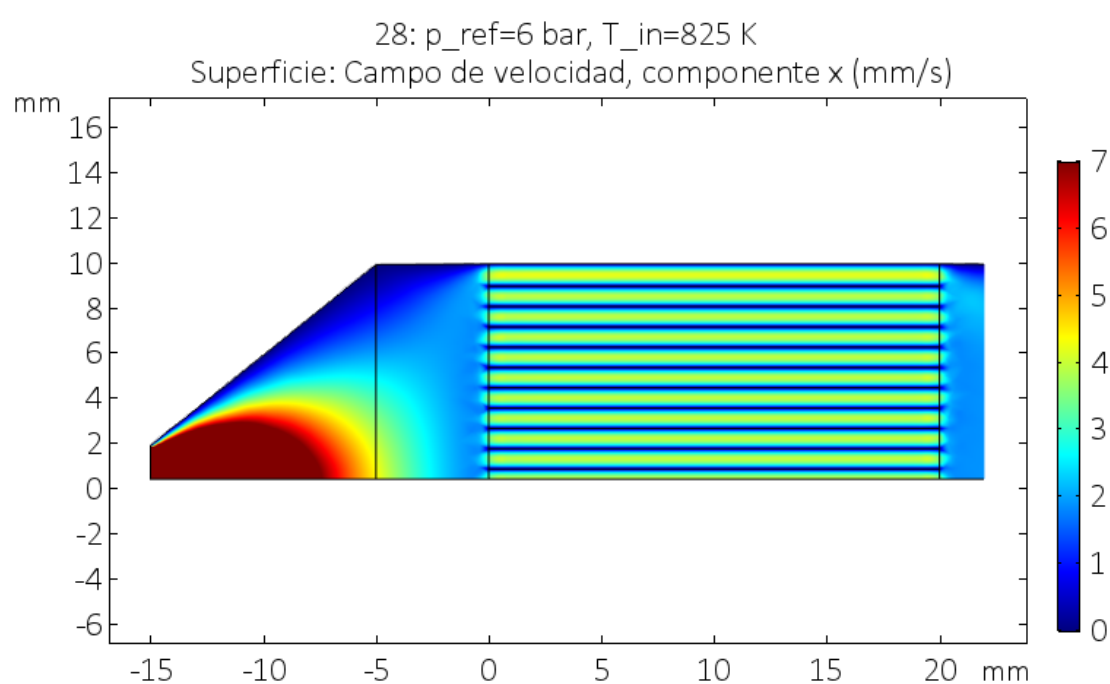


Figura A.31. Campo de velocidades del microreactor. Presión 6 bares y Temperatura 825 K.

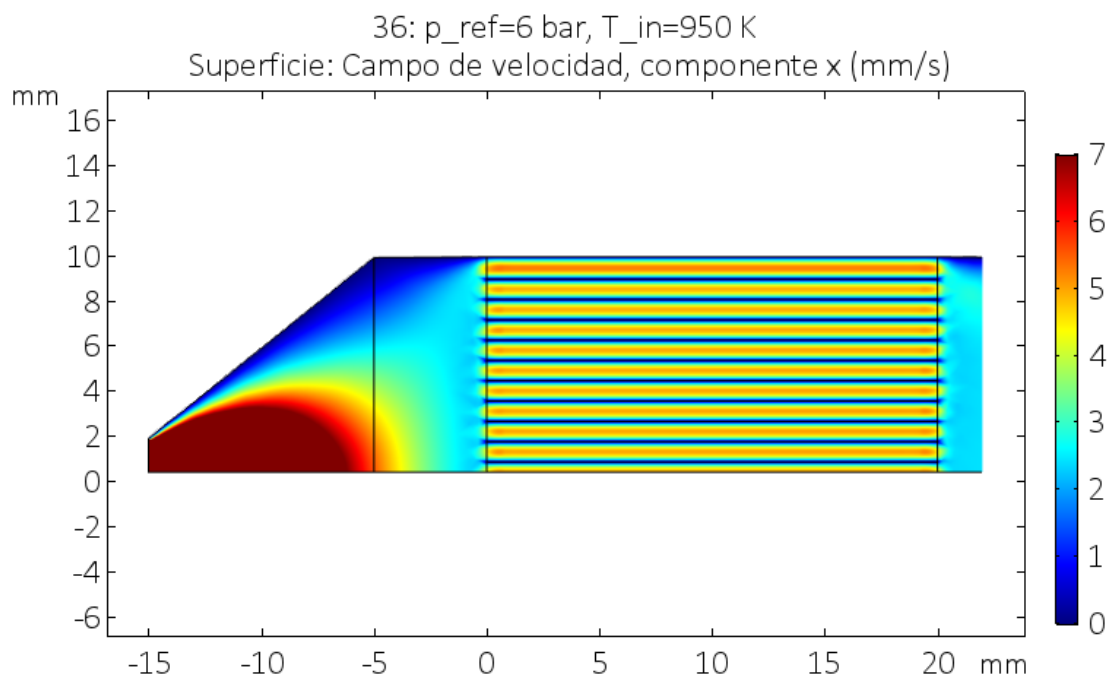


Figura A.32. Campo de velocidades del microreactor. Presión 6 bares y Temperatura 950 K.

A4.2 Resultados Temperatura

A continuación, se muestran los resultados de la temperatura las simulaciones realizadas a diferentes presiones y temperaturas de trabajo.

Presión 1,5 bares

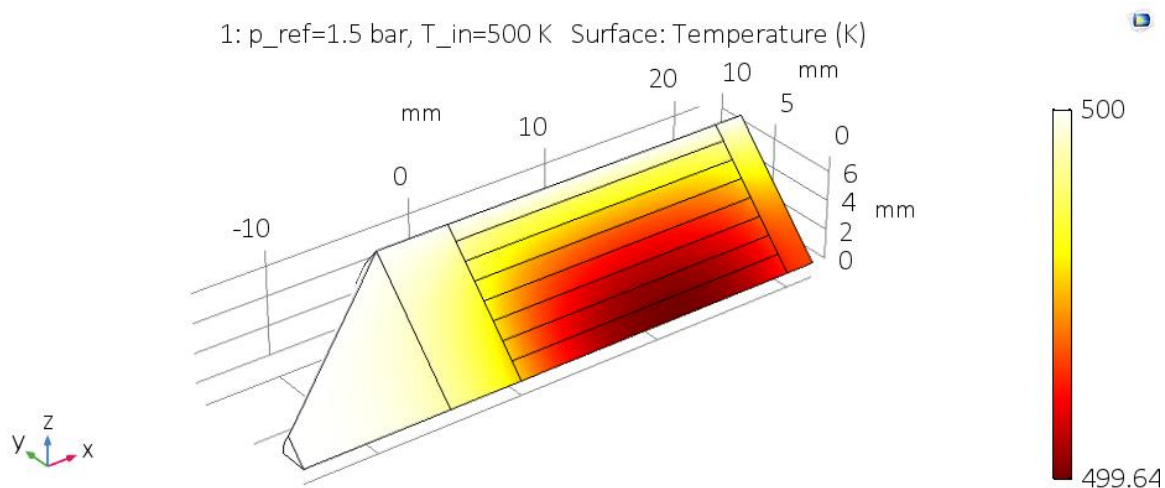


Figura A.33. Temperatura del microreactor. Presión 1,5 bares y Temperatura de trabajo 500 K.

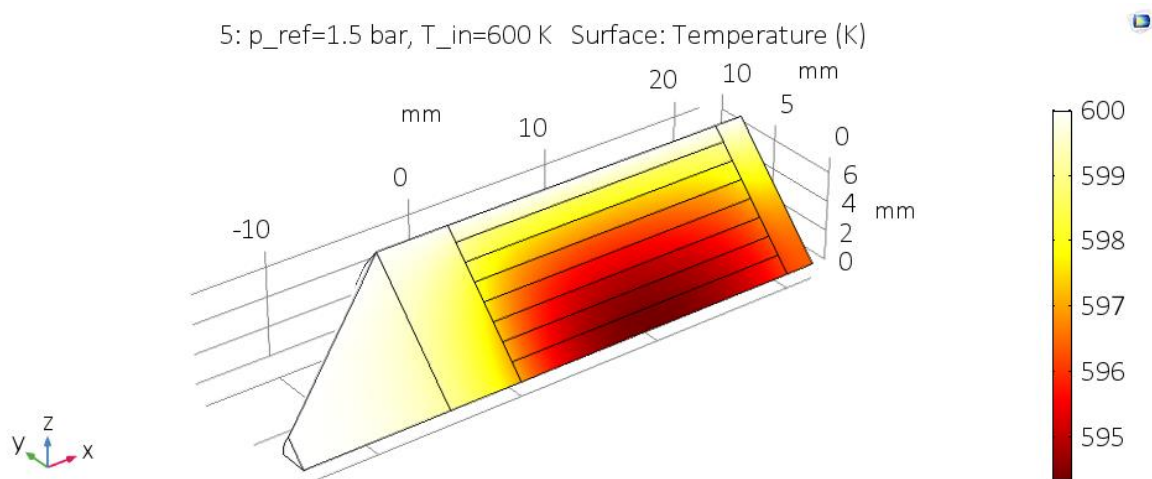


Figura A.34. Temperatura del microreactor. Presión 1,5 bares y Temperatura de trabajo 600 K.

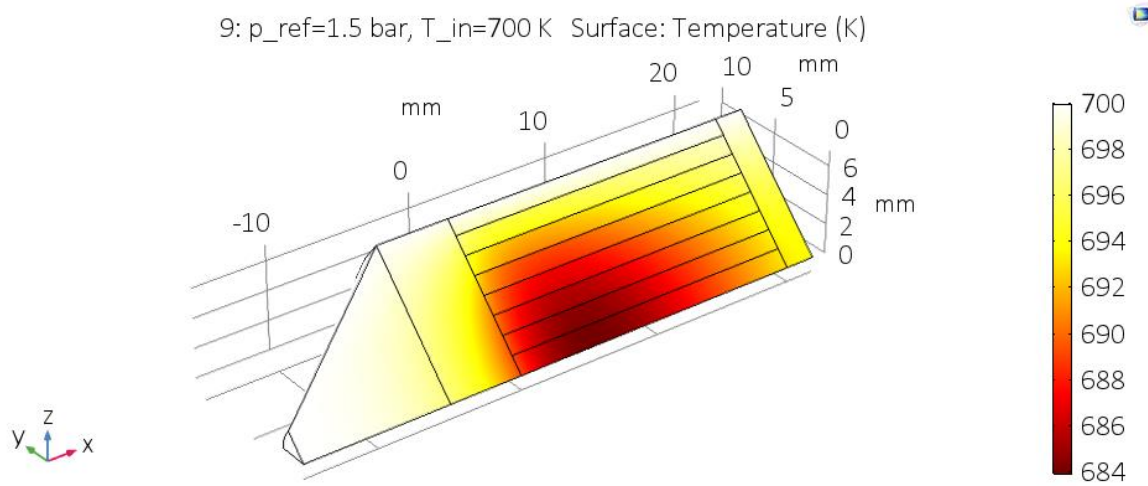


Figura A.35. Temperatura del microreactor. Presión 1,5 bares y Temperatura de trabajo 700 K.

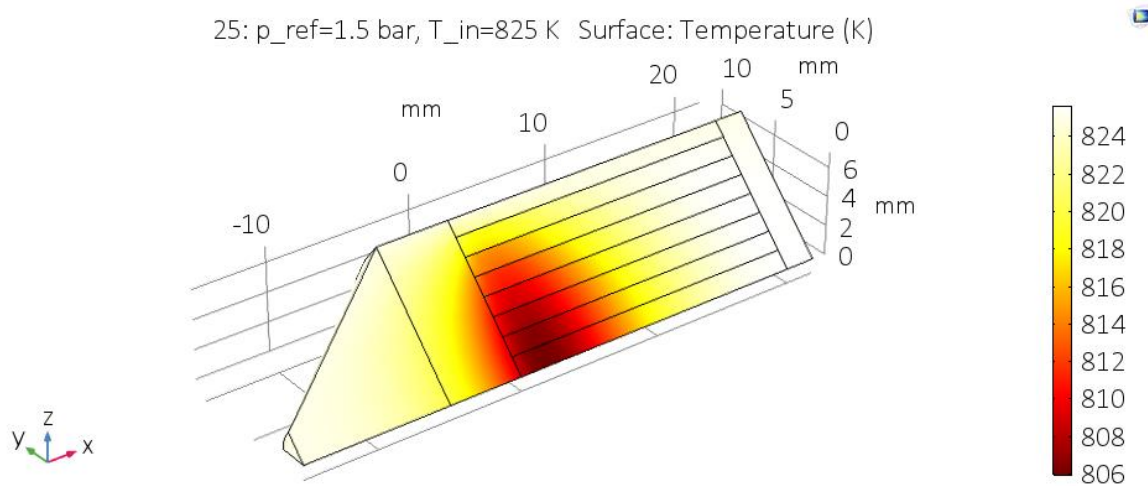


Figura A.36. Temperatura del microreactor. Presión 1,5 bares y Temperatura de trabajo 825 K.

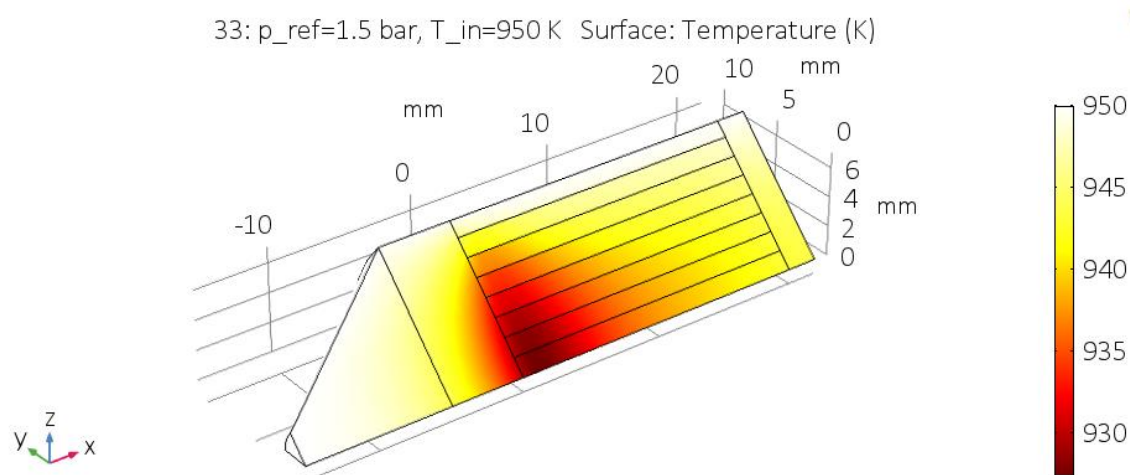


Figura A.37. Temperatura del microreactor. Presión 1,5 bares y Temperatura de trabajo 950 K.

Presión 3 bares

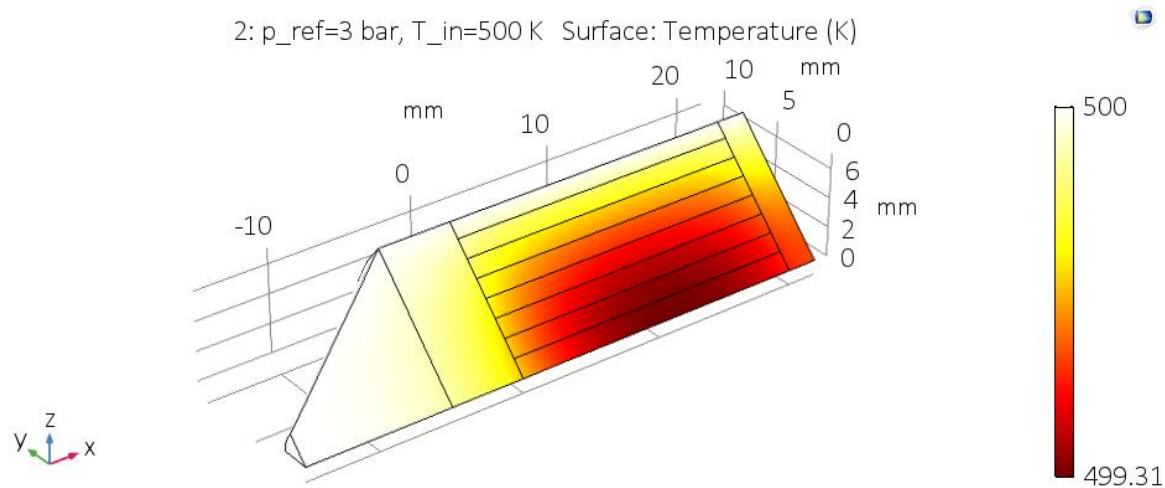


Figura A.38. Temperatura del microreactor. Presión 3 bares y Temperatura de trabajo 500 K.

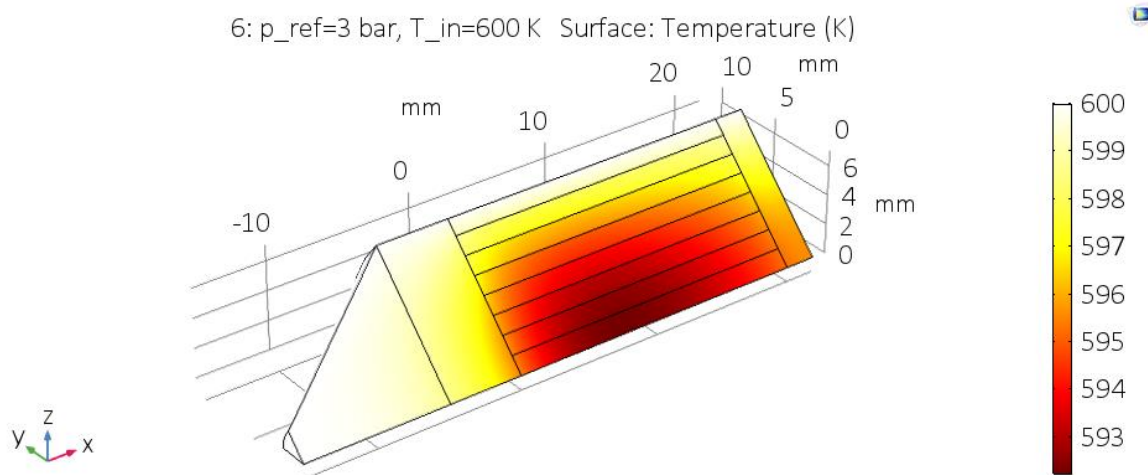


Figura A.39. Temperatura del microreactor. Presión 3 bares y Temperatura de trabajo 600 K.

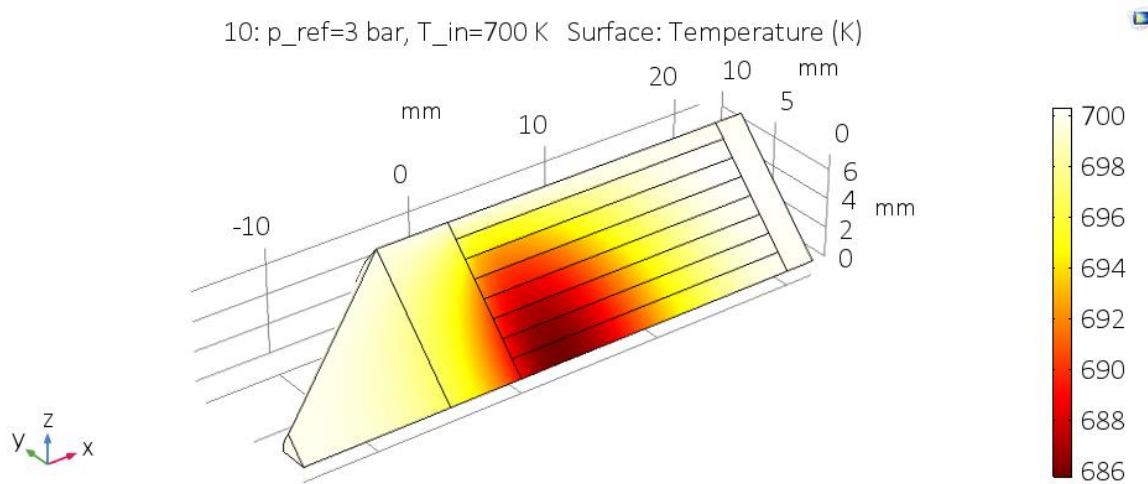


Figura A.40. Temperatura del microreactor. Presión 3 bares y Temperatura de trabajo 700 K.



Presión 4,5 bares

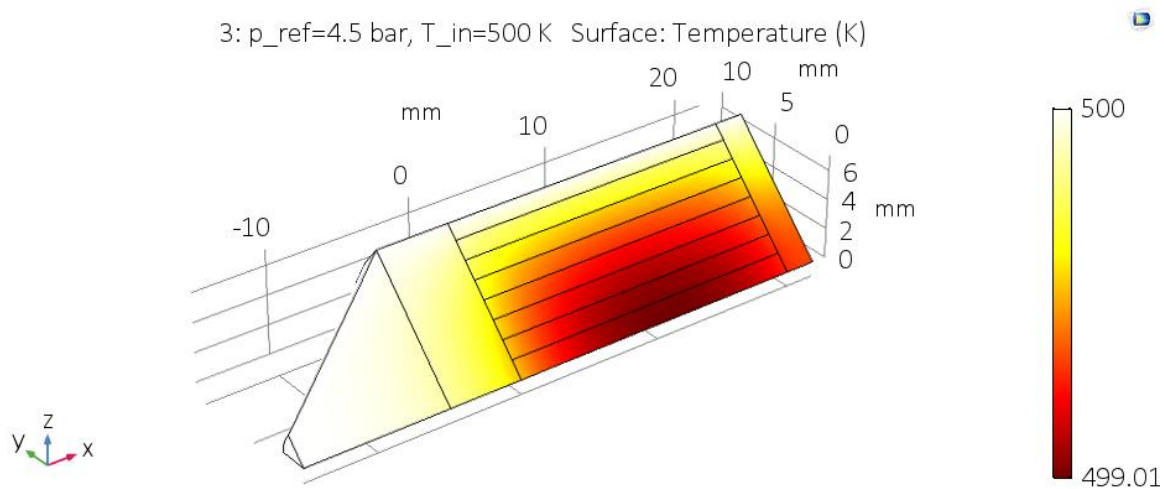


Figura A.43. Temperatura del microreactor. Presión 4,5 bares y Temperatura de trabajo 500 K.

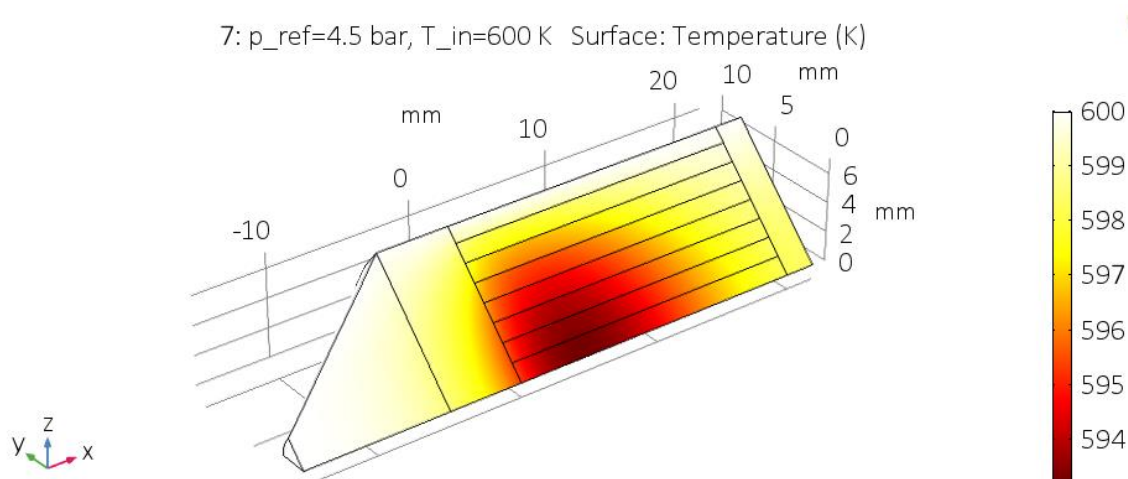


Figura A.44. Temperatura del microreactor. Presión 4,5 bares y Temperatura de trabajo 600 K.



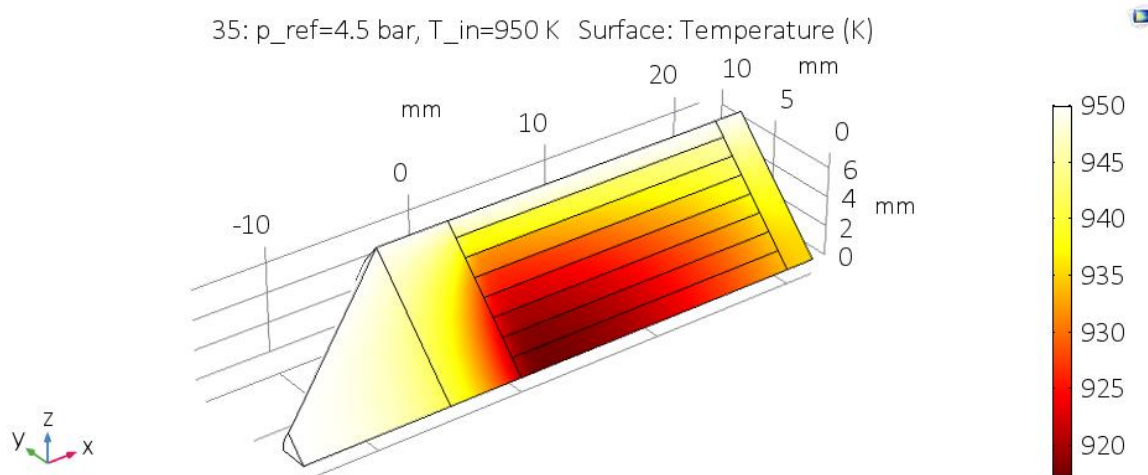


Figura A.47. Temperatura del microreactor. Presión 4,5 bares y Temperatura de trabajo 950 K.

Presión 6 bares

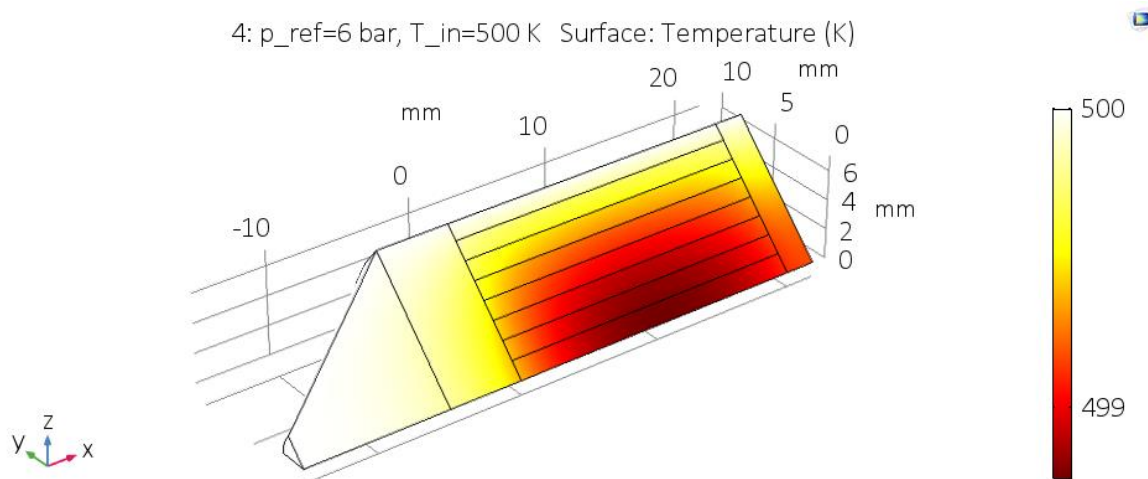


Figura A.48. Temperatura del microreactor. Presión 6 bares y Temperatura de trabajo 500 K.

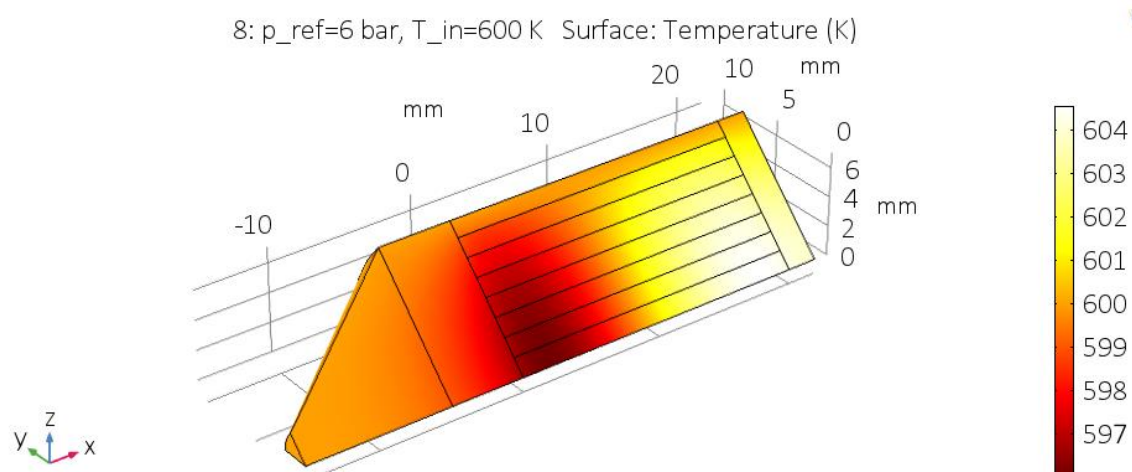


Figura A.49. Temperatura del microreactor. Presión 6 bares y Temperatura de trabajo 600 K.

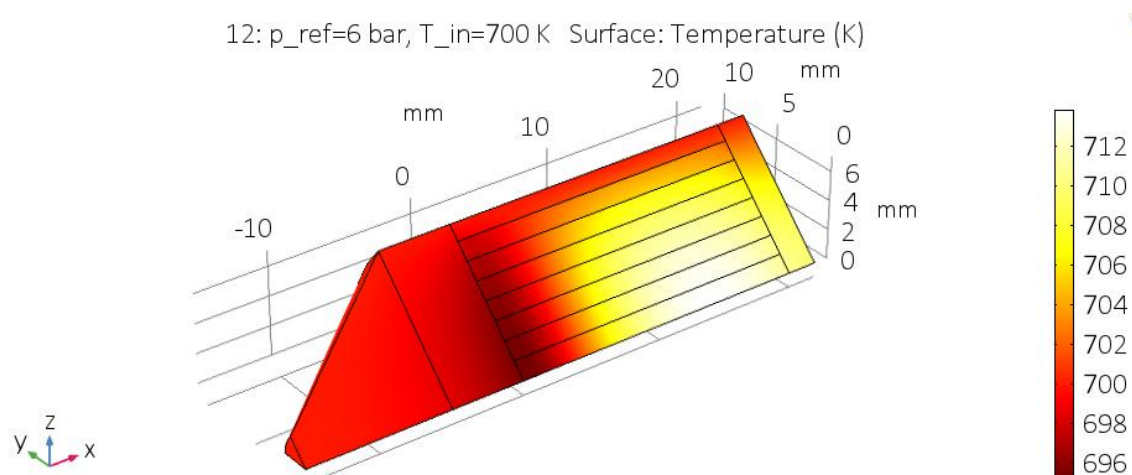


Figura A.50. Temperatura del microreactor. Presión 6 bares y Temperatura de trabajo 700 K.

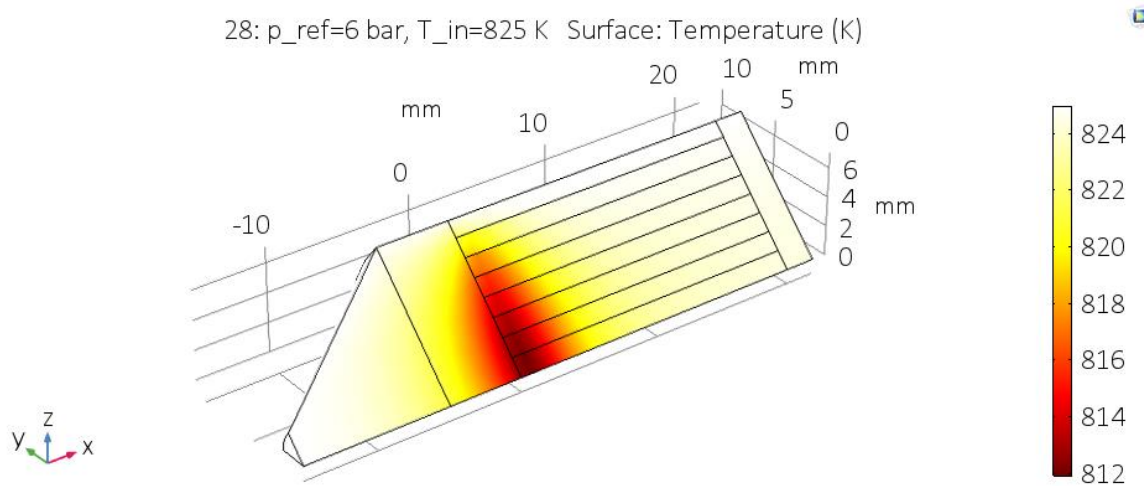


Figura A.51. Temperatura del microreactor. Presión 6 bares y Temperatura de trabajo 825 K.

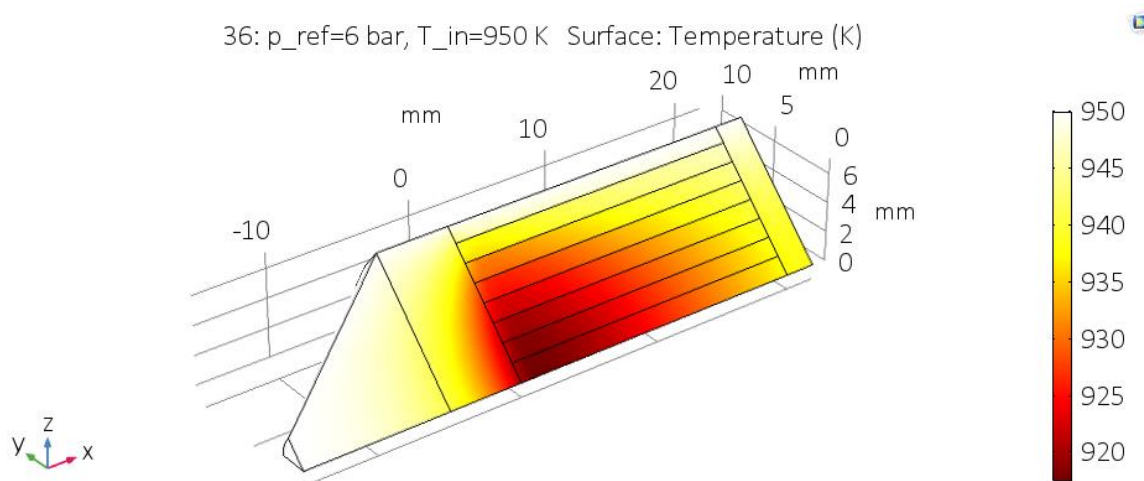


Figura A.52. Temperatura del microreactor. Presión 6 bares y Temperatura de trabajo 950 K.

A4.3 Resultados Concentraciones

A continuación, se muestran los resultados de los flujos molares en la salida del reactor para las diferentes temperaturas y presiones de trabajo.

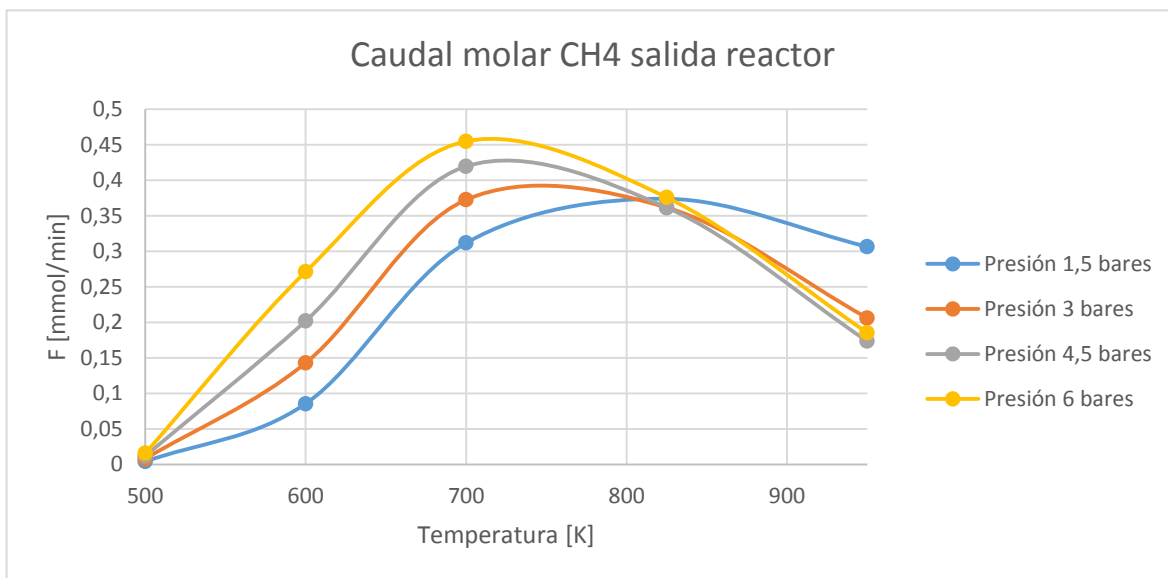


Figura A.53. Flujo molar de CH₄ saliente del microreactor a diferentes presiones y temperaturas de trabajo.

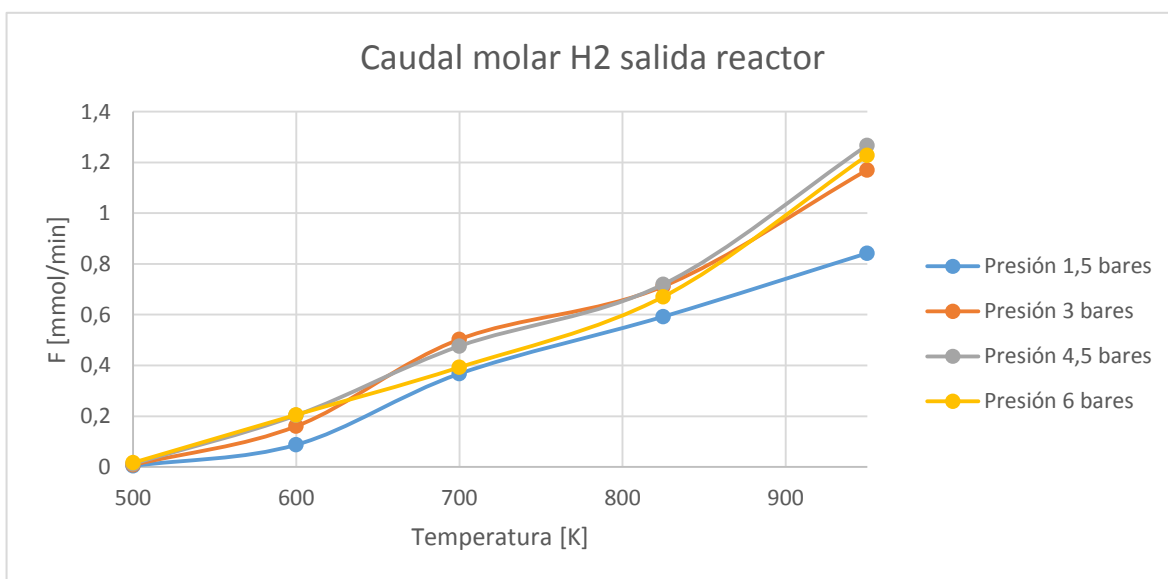


Figura A.54. Flujo molar de H₂ saliente del microreactor a diferentes presiones y temperaturas de trabajo.

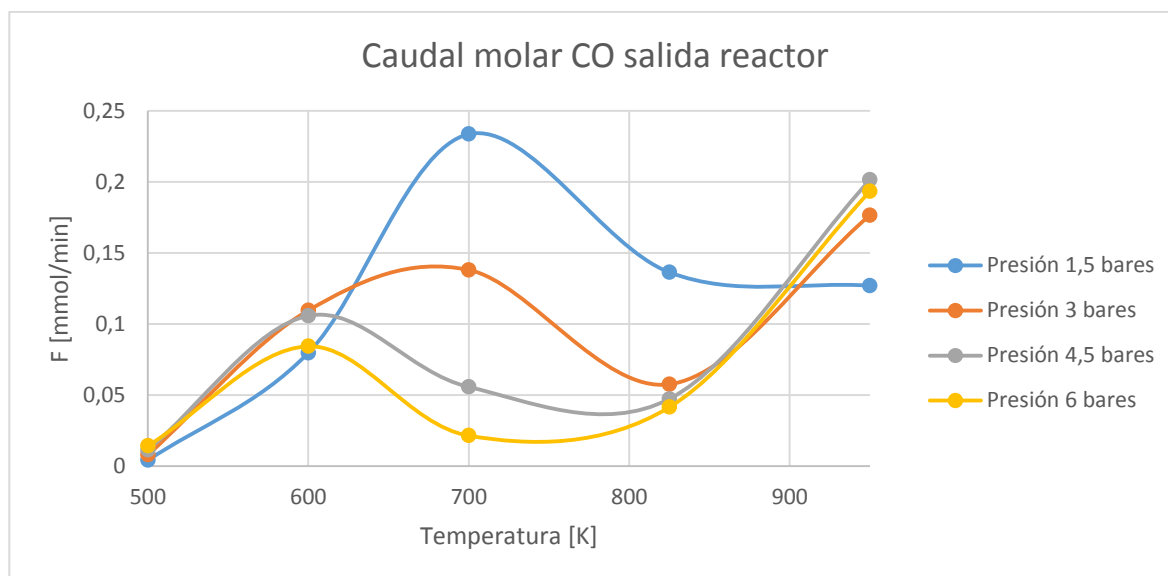


Figura A.55. Flujo molar de CO saliente del microreactor a diferentes presiones y temperaturas de trabajo.

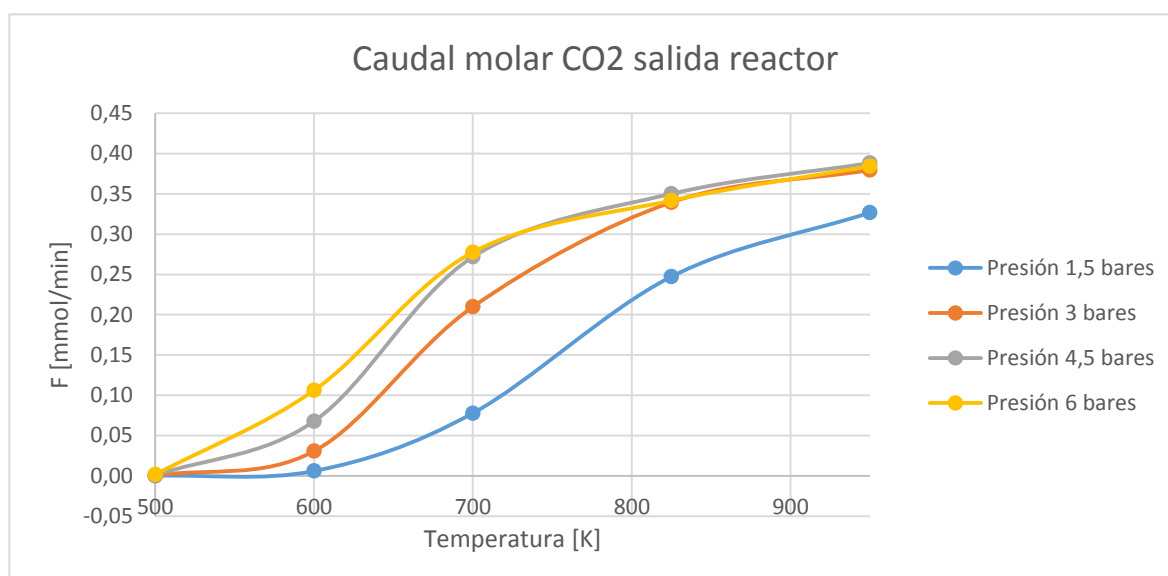


Figura A.56. Flujo molar de CO₂ saliente del microreactor a diferentes presiones y temperaturas de trabajo.

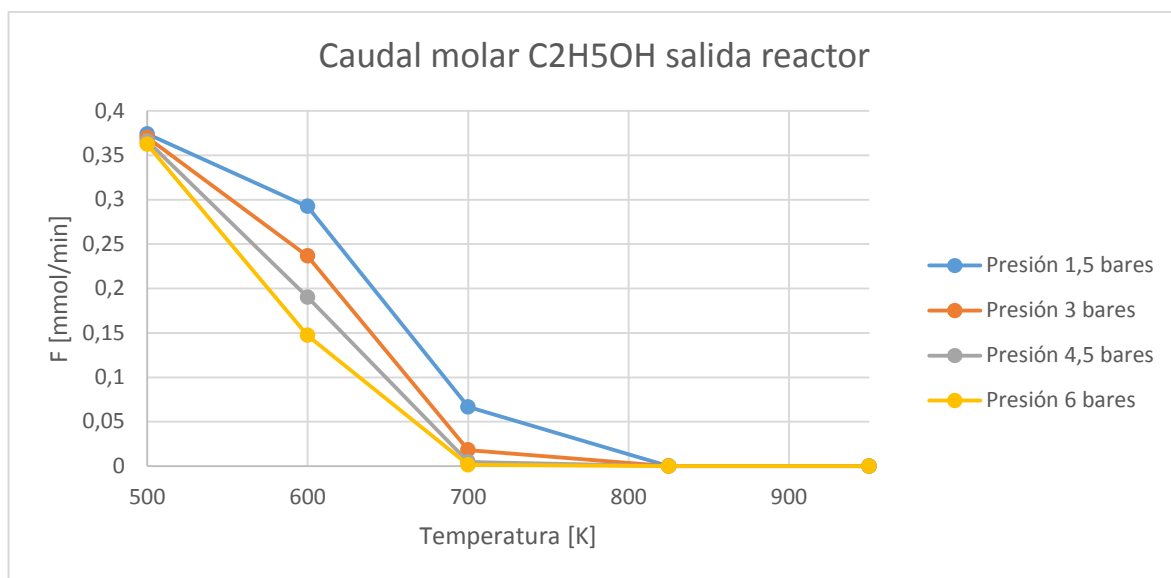


Figura A.57. Flujo molar de C₂H₅OH saliente del microreactor a diferentes presiones y temperaturas de trabajo.

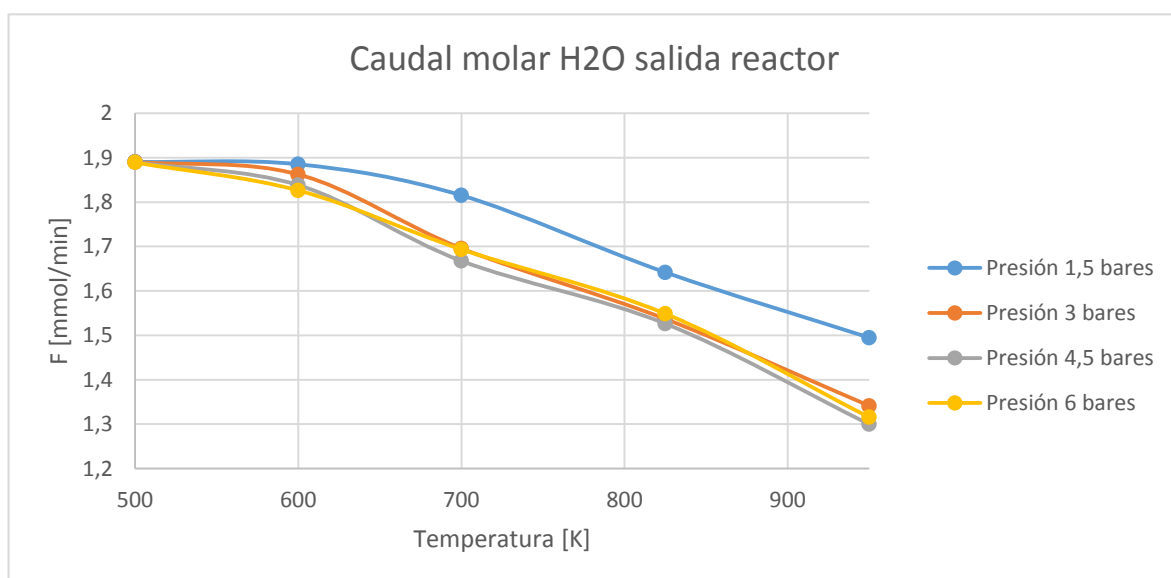


Figura A.58. Flujo molar de H₂O saliente del microreactor a diferentes presiones y temperaturas de trabajo.

Presión 1,5 bares

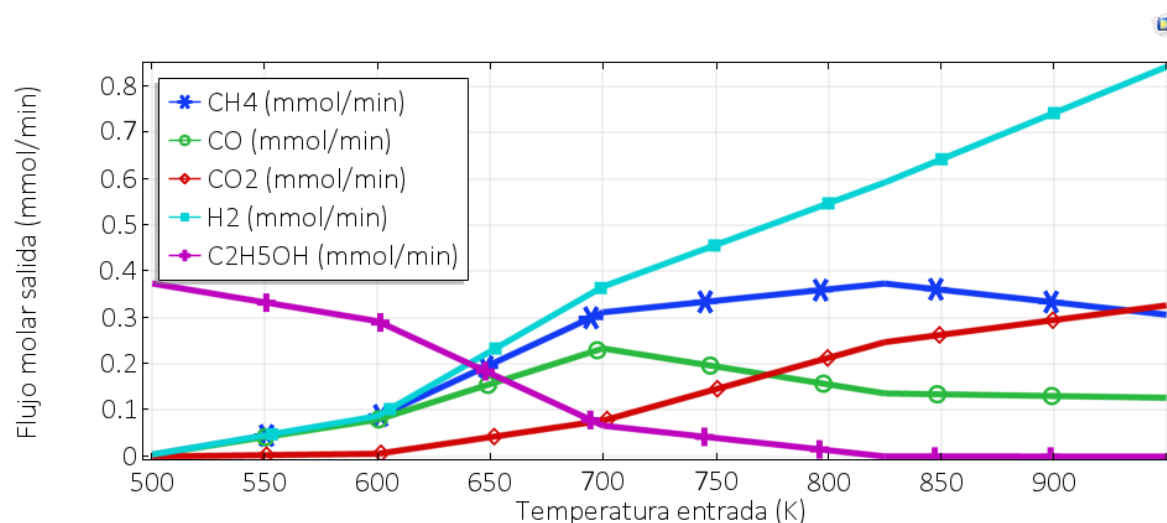


Figura A.59. Flujo molar saliente del microreactor de las diferentes especies a presión 1,5 bares en función de diferentes temperaturas de trabajo.

Presión 3 bares

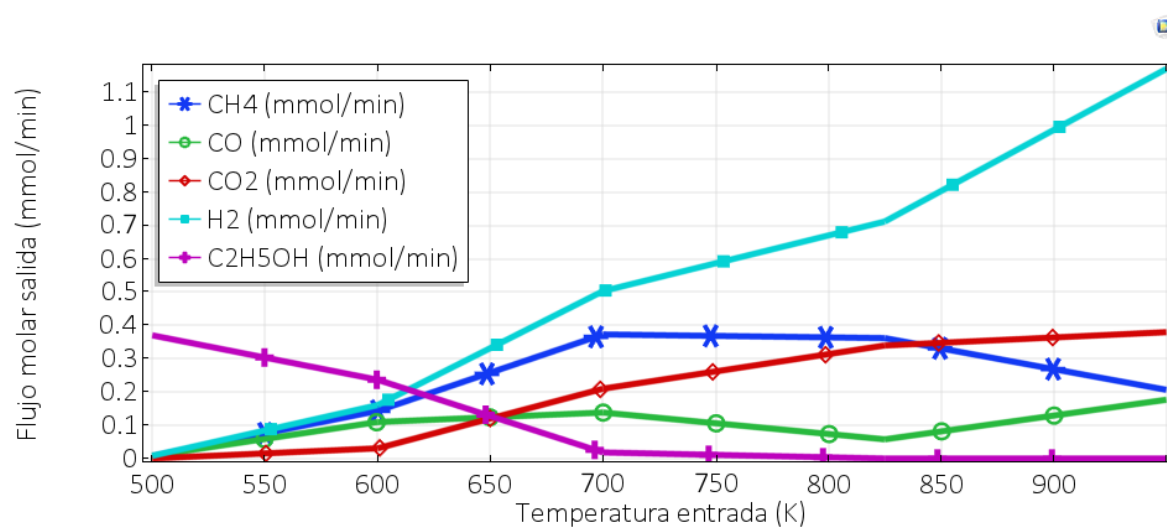


Figura A.60. Flujo molar saliente del microreactor de las diferentes especies a presión 3 bares en función de diferentes temperaturas de trabajo.

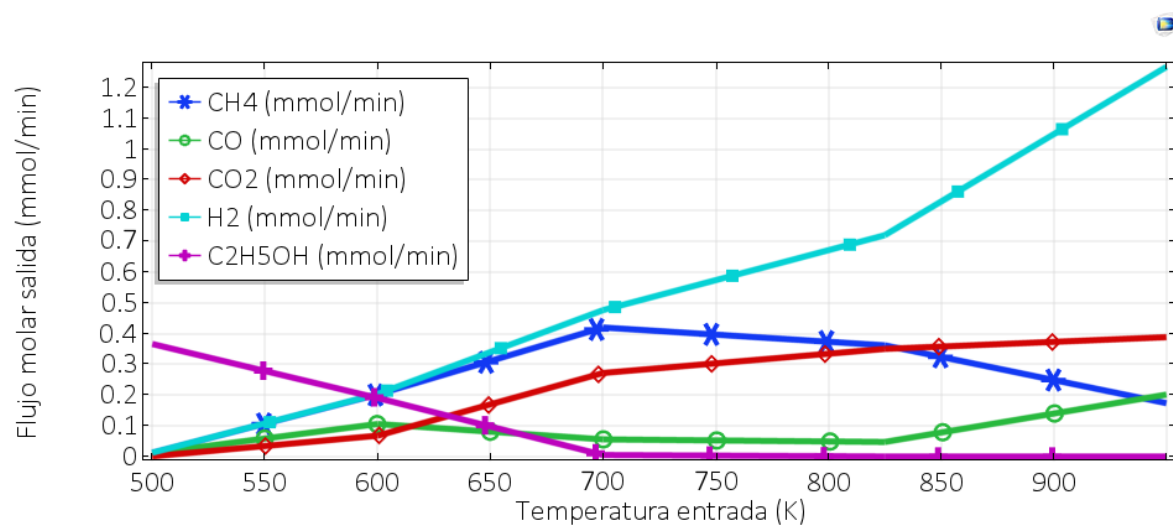
Presión 4,5 bares

Figura A.61. Flujo molar saliente del microreactor de las diferentes especies a presión 4,5 bares en función de diferentes temperaturas de trabajo.

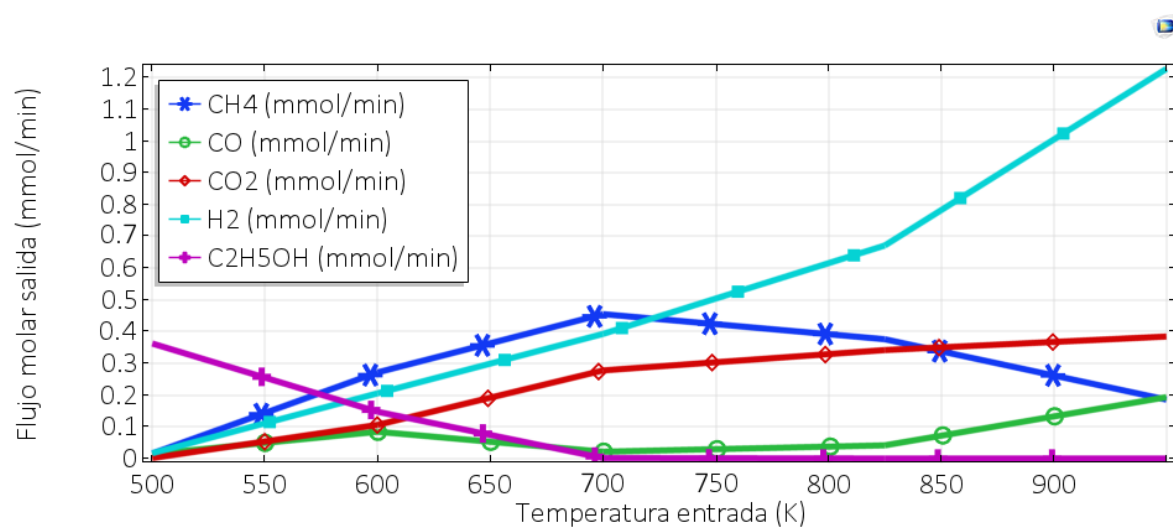
Presión 6 bares

Figura A.62. Flujo molar saliente del microreactor de las diferentes especies a presión 6 bares en función de diferentes temperaturas de trabajo.

A5. Desviación entre resultados experimentales y simulados

A continuació, se mostren els gràfics de desviació entre els resultats experimentals i simulats descrits en el apartat 4.2.4

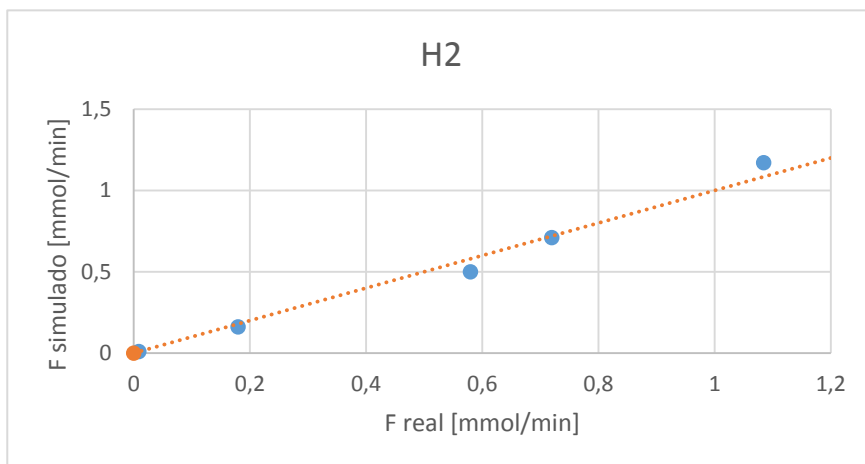


Figura A.63. Gràfic de bondad H_2 .

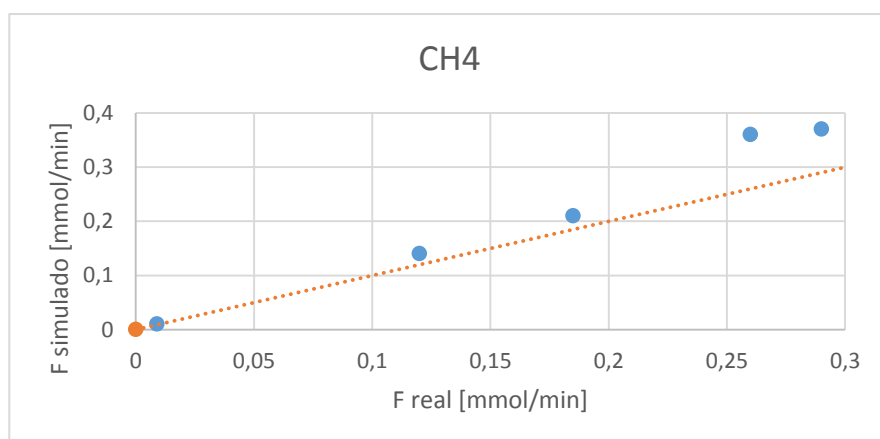


Figura A.64. Gràfic de bondad CH_4 .

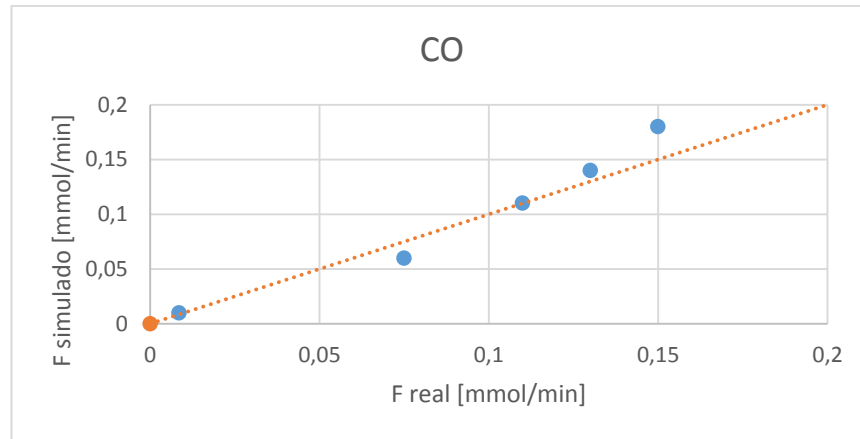
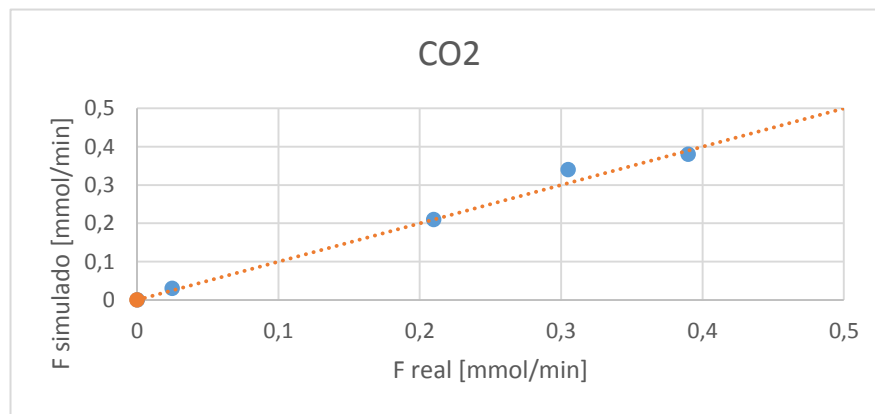


Figura A.65. Gráfico de bondad CO.

Figura A.66. Gráfico de bondad CO₂.

Se puede observar que en Fig. A.64 existe una mayor desviación que en el resto, esto se debe a que las 4 reacciones químicas que tratan de explicar todas las cinéticas que ocurren en el reformador no son suficientes para detallar todo lo que ocurre con la producción y consumo de metano. Se realizó una simulación en 0D y se observaron los mismos errores, por lo que se descarta que sea cualquier problema de mallado, geometría.

Lo que ocurre es que a bajas temperaturas (600-700 K) se genera metano consumiéndose hidrógeno tanto en modelo 0D como en 3D, sin embargo, en los resultados experimentales no se aprecia esa generación.

A6. Calidad del mallado

A continuación, se muestran los diferentes gráficos de la calidad de los elementos de la malla. 1 se corresponde con la mejor calidad posible y 0 con la peor.

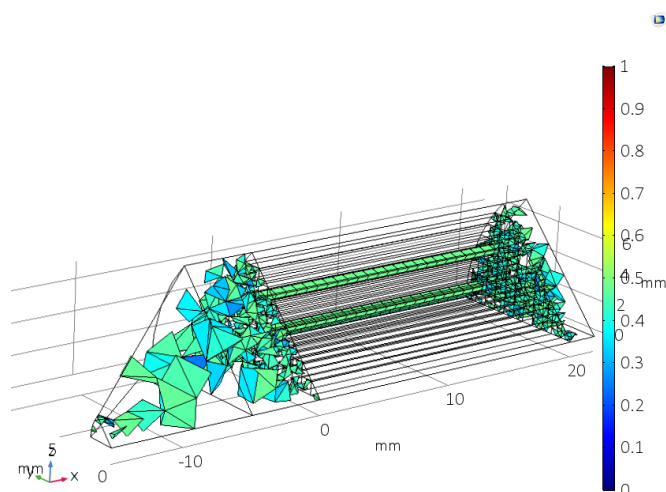


Figura A.67. Gráfico del 10 % de los peores elementos de mallado de la geometría. (1 calidad máxima 0 calidad mínima).

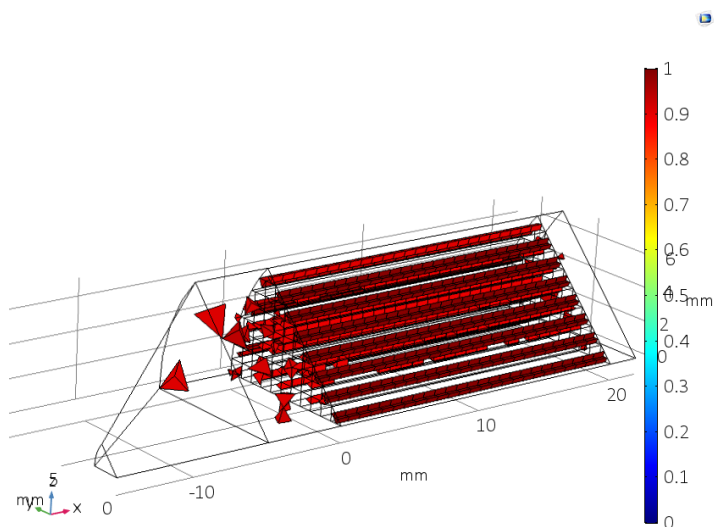


Figura A.68. Gráfico del 10 % de los mejores elementos de mallado de la geometría. (1 calidad máxima 0 calidad mínima).

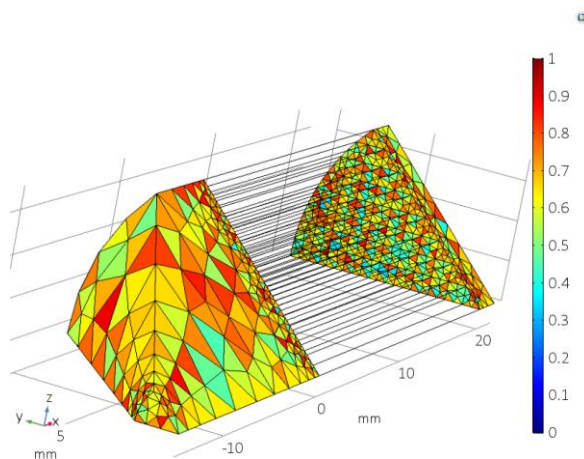


Figura A.68. Gráfico de los elementos tetraédricos. (1 calidad máxima 0 calidad mínima).

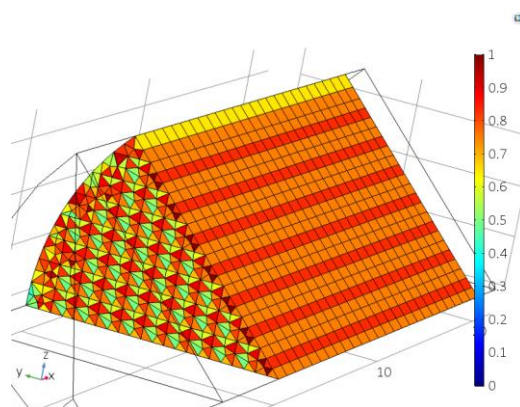


Figura A.68. Gráfico de los elementos de prisma. (1 calidad máxima 0 calidad mínima).